ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 7 NOVEMBRE 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le Président annonce la mort de Sir **Harold Spencer Jones**, Associé étranger, survenue à Londres, le 3 novembre 1960. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **André Danjon**.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Jean Verne** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, parmi les Académiciens libres, par la mort de M. *Maurice de Broglie*.

M. **Maurice Ponte** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la section des Applications de la science à l'industrie, par la mort de M. *Pierre Chevenard*.

L'Académie est informée :

— du cinquième **Congrès de l'Académie internationale de médecine légale et de médecine sociale**, qui se tiendra à Wien, Autriche, du 22 au 27 mai 1961 ;

— du septième **Congrès de la Société européenne d'hématologie**, qui aura lieu à Wien, Autriche, du 28 août au 2 septembre 1961.

M. **Albert Vandel** adresse en hommage à l'Académie les trois Mémoires suivants dont il est l'auteur : 1° *L'importance de « l'évolution créatrice » dans la genèse de la pensée moderne* ; 2° *Lamarck et Darwin* ; 3° *Un humanisme scientifique*.

Les Ouvrages suivants sont déposés, en hommage, à l'Académie :

par M. **André Danjon**, la seconde édition (nouveau tirage) du *Traité de mécanique céleste*, par Félix Tisserand, tomes I et II, pour laquelle il a écrit un *Avertissement*.

par M. **Marcel Delépine**, un volume intitulé : *Mécanismes électroniques en chimie organique*, par Marc Julia, dont il a écrit la *Préface*.

par M. **Henri Humbert**, le tome XVI des *Notulæ systematicæ*, consacré aux *Travaux botaniques dédiés à la mémoire de Henri Perrier de La Bâthie*, 1873-1958, dont il a retracé l'œuvre scientifique.

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **Robert Courrier** :

— *Notions de cytologie et histologie*, par M. Maurice Chèvremont;

— Les Congrès et colloques de l'Université de Liège. Volume 18. *Métabolisme et synthèse des acides désoxyribonucléiques*. Colloque international tenu à l'Université de Liège du 27 au 30 septembre 1959. (Avec une *introduction* de M. Maurice Chèvremont.)

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Julio Palacios. *Analyse dimensionnelle*. Traduit de l'espagnol par Jean Prévot.

2° Charles Viatte. *L'essentiel des mathématiques*.

3° Mémorial des sciences mathématiques. CXLVI. *Théorie de la dimension dans les anneaux de polynomes*, par M. Paul Jaffard.

4° *Human sex control. A nex approach*, by Wang Chyan-Tzaw.

5° National Museum, Bloemfontein. *Memoir* I. *Prehistory of the Matjes River Rock Shelter*, by J. T. Louw. (Thèse, Orange Free State.)

6° *Contribution à l'étude de l'instabilité en freinage des véhicules automobiles*, par M. Jean Odier. [Ce Mémoire constitue le développement d'une Note parue dans les *Comptes rendus* (1).]

7° *Publicaciones del Museo municipal de ciencias naturales y tradicional de Mar del Plata*. Volumen 1, n° 1.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section d'Astronomie, en remplacement de M. *Georges Darmois*, décédé.

Le nombre des votants étant 71, le scrutin donne les résultats suivants :

M. Jean Coulomb	obtient...........	41 suffrages
M. André Lallemand	»	22 »
M. Fernand Baldet	»	6 »
Bulletins blancs	»	2 »

M. **Jean Coulomb**, ayant obtenu la majorité des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

(1) 249, 1959, p. 878.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur les propriétés physiques des vases profondes de la Méditerranée occidentale.* Note (*) de M. **Jacques Bourcart.**

Une vive controverse s'est élevée récemment dans la Presse à propos de l'immersion éventuelle d'objets pesants dans les eaux de la Méditerranée. Outre quelques affirmations sur la nature et la vitesse des courants profonds, des idées tout à fait gratuites ont été émises sur le comportement, dans ce cas, de la vase des plaines abyssales. Les seuls faits, malheureusement encore très épars, qui ont été recueillis jusqu'ici sur les propriétés physiques des vases sous-marines sont dus aux travaux de la Station océanographique de Villefranche. Pour permettre des affirmations certaines, il serait nécessaire d'entreprendre une étude systématique dans ce sens du fond sous-marin, étude qui a été, jusqu'ici, un peu négligée par suite de la priorité donnée aux levés topographiques. Mais mon laboratoire, en revanche, a bénéficié de ses recherches antérieures, entreprises depuis près de trente ans, sur les vases des estuaires de la Manche et de l'Atlantique.

Il existe, en Méditerranée, trois catégories de vases dont le comportement, lors de la chute ou du dépot d'un objet pesant, est différent :

1° des *vases anciennes* qui peuvent être draguées sur le Précontinent (Plateau continental et Pente précontinentale). Ces vases, qui sont très rigides, et à faible teneur en eau (30 % de la matière sèche) n'apparaissent qu'au fond des canyons sous-marins : ce sont celle que le Commandant Houot [1] a décrites dans le récit de ses premières plongées en bathyscaphe, notamment dans le canyon sous-marin de Toulon. Nous les avons également carottées dans les ravins sous-marins de la Baie des Anges, sous les sables et cailloutis qui y descendent sous forme de courants de turbidité. Elles contiennent, en général, une microfaune [2] de Foraminifères le plus souvent benthoniques et vivant à profondeur relativement faible. On retrouve les mêmes vases rigides sur le bord des vallées sous-marines (Port-Vendres, Cassis) ou sur les crêtes qui séparent deux vallées sous-marines (notamment entre la vallée sous-marine du Paillon et la rade de Villefranche);

2° *des vases molles et très épaisses qui remplissent* les *baies* et *les rades.* Celles-ci servent de « pièges » pour les eaux turbides des fleuves : pour celles du Rhône, à l'Ouest de la crête de Mangiapan à Marseille et pour celles du Var ou du Paillon, la rade de Villefranche. Ces vases sont très riches en eau, surtout à la partie supérieure où la proportion de l'eau

incluse dans les mailles peut dépasser 200 % de la matière sèche. Elles sont surtout très thixotropiques. Il est d'expérience courante qu'un objet pesant qui y est largué, une ancre de marine perdue par un bâtiment, par exemple, ne peut que très rarement être retrouvé. Si l'objet pesant est lâché d'une certaine hauteur, il s'enfoncera encore plus profondément dans la vase jusqu'à ce que toute la force vive dont il est animé soit entièrement consommée par la rupture des liens qui causent la rigidité de celle-ci. Les propriétés thixotropiques, comme la teneur en eau, diminuent avec la profondeur dans le sédiment sous l'effet de son tassement. Mais la longueur trop faible (6 m) des carottes prélevées dans la baie de Villefranche, ne nous permet pas encore de nous rendre compte de l'ampleur de cette variation;

3° *les vases de la plaine abyssale*, à partir du pied de la Pente précontinentale, c'est-à-dire en dessous de 2 000 m, ne sont pas fondalement différentes, ni dans leur nature, ni dans leur comportement, de celles des baies ou des rades. Une partie de leurs constituants vient des produits flottés amenés par les crues fluviales et une autre des restes d'animaux planctoniques. Nos carottages nous ont montré que, même très au large, on peut y reconnaître des passées de sable fin qui proviennent des débordements des écoulements turbides qui se font jusqu'à des grandes profondeurs en suivant les chenaux sous-marins.

La partie supérieure de ces vases des plaines abyssales est aussi très riche en eau : la proportion, par rapport à la matière sèche dépassant couramment 100 %. Cette partie supérieure est en général jaune et oxydée. Malheureusement, comme elle très thixotropique, elle est très difficile à recueillir et nous n'avons encore qu'une idée vague de son épaisseur. Mais la couche inférieure grise, déjà plus rigide, contient encore une forte proportion d'eau (136 % à 960 m). Nous disposons de quelques expériences de tassement sous charge qui ont été effectuées avec l'Oedomètre de Terzaghi (corps de pompe dont la base est une pierre poreuse permettant l'évacuation par pression de l'eau interstitielle de la vase) : pour une vase profonde à 65 % d'eau, sous une charge de 115 g/cm², le tassement est de l'ordre de 9 %.

L'étude des carottes de la plaine abyssale nous a, en outre, montré que les bandes sableuses qui sont intercalées dans la vase, renferment souvent une grande quantité d'eau au point qu'elles sont presque liquides, On peut penser qu'elles ont servi de roches-magasins pour l'eau expulsée par le tassement.

Nous connaissons encore mal la variation de la teneur en eau en fonction de la profondeur dans le sédiment, mais il semble que le tassement progressif est très lent.

Une autre conclusion se dégage de l'étude de ces carottes : en dehors des canyons sous-marins, aucune trace d'érosion n'a pu y être observée jusqu'ici. Les particules légères comme les débris végétaux, ou flottables

comme les micas y sont déposés à plat. Les processus actuels paraissent donc uniquement de sédimentation. Il semblerait donc, qu'à l'exclusion des écoulements denses, la vitesse des courants au fond est très faible en Méditerranée dans les cuvettes abyssales.

Le but de cette Note n'est à aucun degré d'émettre des affirmations catégoriques, mais à la lumière de quelques faits encore trop peu nombreux établis par mon équipe, de montrer que les carottages et l'étude, effectués avec précautions, des vases ainsi recueillies par les méthodes classiques de la mécanique des sols, peut permettre de se faire une opinion véritablement scientifique sur le comportement des vases méditerranéennes lors de l'immersion éventuelle d'objets pesants.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) *Rev. Géogr. phys. et Géol. dyn.*, (2) vol. 1, fasc. 1, Chroniques p. 56-57.

(2) M. Gennesseaux et Y. Le Calvez, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2064.

(3) *Arch. Sc.*, Genève, 8, n° 1, 1955; *Ann. Inst. Océanogr.*, 33, n° 3, 1957, p. 137-200.

(4) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 116; 249, 1959, p. 1699 et 1783; 250, 1960, p. 3761.

(*Laboratoire de Géologie sous-marine, Sorbonne et Station Océanographique de Villefranche-sur-Mer, Alpes-Maritimes.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Algèbre symétrique d'un idéal.*

Note (*) de M. **Artibano Micali**, présentée par M. René Garnier.

Comparaison de l'algèbre symétrique et de l'algèbre de Rees d'un idéal. Cas d'égalité.

1. Soient A un anneau commutatif à élément unité, $\mathfrak{a} \neq (0)$ un idéal de A, $S(\mathfrak{a})$ l'algèbre symétrique du A-module $\mathfrak{a}$ et $R(\mathfrak{a}) = \sum_{n\geq 0} \mathfrak{a}^n T^n$ l'*anneau de Rees* associé à l'idéal $\mathfrak{a}$, sous-anneau de l'anneau des polynomes A [T]. L'homomorphisme θ de $\mathfrak{a}$ dans $R(\mathfrak{a})$ défini par $\theta(a) = aT$ pour tout $a \in \mathfrak{a}$, se prolonge en un homomorphisme unique, noté encore θ, de $S(\mathfrak{a})$ dans $R(\mathfrak{a})$ tel que si $j : \mathfrak{a} \to S(\mathfrak{a})$ est l'injection canonique, le diagramme qu'on obtient est commutatif. Le problème suivant se pose : *caractériser les idéaux* $\mathfrak{a}$ *de* A *pour lesquels* θ *soit une bijection.* On montre aisément que θ est surjectif et le résultat principal est le suivant :

Théorème. — *Pour tout idéal* $\mathfrak{a}$ *de* A *engendré par une* A-*suite,* θ *est une bijection.*

2. Soient $\mathfrak{a} = (a_1, \ldots, a_n)$ A et $B = A[X_1, \ldots, X_n]$. On a des homomorphismes surjectifs $\varphi : B \to S(\mathfrak{a})$ et $\psi : B \to R(\mathfrak{a})$, où φ est le prolongement de l'homomorphisme $A^n \to \mathfrak{a}$ et $\psi(X_i) = a_i T$ $(i = 1, \ldots, n)$. Si $\mathfrak{q} = \mathrm{Ker}(\varphi)$ et $\mathfrak{q}_\infty = \mathrm{Ker}(\psi)$, alors $\mathfrak{q} \subset \mathfrak{q}_\infty$ et $\mathrm{Ker}(\theta) = \mathfrak{q}_\infty/\mathfrak{q}$. Donc, θ est injectif, si et seulement si $\mathfrak{q} = \mathfrak{q}_\infty$. On obtient alors les résultats suivants :

a. Si A est intègre, pour tout $f \in \mathfrak{q}_\infty$, il existe un $c \in A$, $c \neq 0$, tel que $cf \in \mathfrak{q}$, ou encore, pour tout $f \in B$ tel que $\psi(f) = 0$, il existe un $c \in A$, $c \neq 0$, tel que $\varphi(cf) = 0$.

b. Comme conséquence de *a* on a que si $\mathfrak{q}$ est un idéal premier ou primaire de B, alors $\mathfrak{q} = \mathfrak{q}_\infty$.

c. Soient A intègre, K son corps de fractions et $\mathfrak{a} \neq (0)$ un idéal quelconque de A (non nécessairement de type fini). Alors θ est injectif, si et seulement si $S(\mathfrak{a})$ est intègre. De plus, $\mathrm{Ker}(\theta) = \mathrm{Tor}_1^A(K/A, S(\mathfrak{a}))$, c'est-à-dire, $\mathrm{Ker}(\theta)$ est le sous-module de torsion de $S(\mathfrak{a})$.

Dans la démonstration de la deuxième partie de *c*, on emploie la *formule de localisation de l'algèbre symétrique* d'un module unitaire, à savoir : soient A un anneau commutatif à élément unité, M un A-module unitaire, S une partie multiplicative de A et $S_A(M)$ l'algèbre symétrique de M considérée comme A-module. Alors, à un isomorphisme près, on a $(S_A(M))_S = S_{A_S}(M_S)$.

d. Les éléments $a_1, \ldots, a_n$ forment une A-suite, si et seulement si $\mathfrak{q}$ est l'idéal de B engendré par les déterminants $a_i X_j - a_j X_i$ $(i < j)$.

e. Si $c_1, \ldots, c_m$ est une A-suite, alors $X_1, \ldots, X_n, c_1, \ldots, c_m$ est une B-suite.

Condition Q. — On dit que la condition Q est vérifiée, si $\sum_{i=1}^{n} a_i f_i \in \mathfrak{q}$ avec $f_i \in B$ $(i = 1, \ldots, n)$, entraîne $\sum_{i=1}^{n} X_i f_i \in \mathfrak{q}$.

f. Si $a_1, \ldots, a_n$ est une A-suite, alors la condition Q est vérifiée.

3. On va maintenant définir un homomorphisme homogène φ de B [T] dans A [T], en posant $\varphi\left(\sum_{i=1}^{n} b_i X_i + cT\right) = \left(\sum_{i=1}^{n} b_i a_i + c\right) T$, pour tout $(b_1, \ldots, b_n, c) \in A^{n+1}$. Il est clair que Ker (φ) est l'idéal de B [T] engendré par les $X_i - a_i T$ $(i = 1, \ldots, n)$ et que Ker $(\varphi) \cap B = \mathfrak{q}_\infty$. Si l'on pose

$$\mathfrak{q}_s = \left\{ \sum_{i=1}^{n} (X_i - a_i T) f_i \in \mathfrak{q}_\infty \mid d_T^0(f_i) \leq s, \ \forall i \right\},$$

où $d_T^0(f_i)$ est le degré par rapport à T de f_i, on a les résultats suivants :

a. $\mathfrak{q}_s$ est un idéal homogène de B, pour tout $s \geq 0$.

b. $\mathfrak{q}_0$ est l'idéal de B engendré par les $\sum_{i=1}^{n} X_i f_i \in B$, où les f_i sont dans B, tels que $\sum_{i=1}^{n} a_i f_i = 0$. Par conséquent, $\mathfrak{q} = \mathfrak{q}_0$.

c. $\mathfrak{q} = \mathfrak{q}_0 \subset \mathfrak{q}_1 \subset \ldots \subset \mathfrak{q}_\infty$ dans B.

d. Si $\mathfrak{q}_s = \mathfrak{q}_{s+1}$ $(s \geq 0)$, alors $\mathfrak{q}_s = \mathfrak{q}_{s+r}$ pour tout $r \geq 1$.

e. $\mathfrak{q}_\infty = \sum_{s=0}^{\infty} \mathfrak{q}_s$.

f. Ker $(\theta) = \rho(\mathfrak{q}_\infty)$.

Plus précisément :

Proposition. — *Les conditions suivantes sont équivalentes : a.* θ *est injectif; b.* $\mathfrak{q} = \mathfrak{q}_1$; *c.* $\mathfrak{q} = \mathfrak{q}_\infty$; *d. la condition* Q *est vérifiée.*

Corollaire. — *Si* $a_1, \ldots, a_n$ *est une* A-*suite et si* $f \in B$ *est un polynome homogène, alors* $f \in \mathfrak{q}$ *si et seulement si* $f(a_1, \ldots, a_n) = 0$.

Théorème. — *Soit* A *un anneau commutatif à élément unité. Alors, pour tout idéal* $\mathfrak{a}$ *de* A *engendré par une* A-*suite, on a* $S(\mathfrak{a}) = R(\mathfrak{a})$.

Corollaire. — *Si de plus,* A *est intègre,* $\mathfrak{q}$ *est un idéal premier de* B.

4. *Exemples.* — *a.* Soient k un corps, $a_1, \ldots, a_n$ des éléments algébriquement indépendants sur k, $A = k[a_1, \ldots, a_n]$ et $\mathfrak{a}$ l'idéal de A engendré par les a_i. Alors, $S(\mathfrak{a}) = R(\mathfrak{a})$, c'est-à-dire, θ est injectif.

b. Soient Q le corps des rationnels, a un élément transcendant sur Q, $k = Q(a)$, $A = k[U, V]/(U^n + aV^n) = k[u, v]$ ($n \geqq 1$ est un entier et u et v sont les classes de U et V respectivement) et $\mathfrak{a}$ l'idéal de A engendré par u et v. Par le *lemme de Gauss*, A est intègre. On montre que $\mathfrak{q} \subset \mathfrak{a}A[X, Y]$ et par conséquent, $\mathfrak{q} \subsetneqq \mathfrak{q}_\infty$, c'est-à-dire, θ n'est pas injectif.

c. Soient k un corps, $\mathfrak{p}$ un idéal premier homogène de $k[U_1, \ldots, U_n]$ tel que $\mathfrak{p} \subset \sum_{i,j} k[U_1, \ldots, U_n] U_i U_j$, $A = k[U_1, \ldots, U_n]/\mathfrak{p} = k[u_1, \ldots, u_n]$ et $\mathfrak{a}$ l'idéal de A engendré par les u_i. On montre que $\mathfrak{q} \subset \mathfrak{a}A[X_1, \ldots, X_n]$ et par conséquent, $\mathfrak{q} \subsetneqq \mathfrak{q}_\infty$, c'est-à-dire, θ n'est pas injectif.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(*Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Les fonctions aléatoires stationnaires réversibles.* Note (*) de M. **André Blanc-Lapierre**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur donne diverses propriétés des fonctions aléatoires stationnaires dont les moments E { X (t_1) ... X (t_n) } sont invariants si l'on remplace les instants $t_1, \ldots, t_n$ par $t'_1, \ldots, t'_n$ respectivement symétriques des précédents par rapport à un instant arbitraire t_0.

1. Définitions. — A. *Fonctions aléatoires stationnaires réversibles.* — Considérons une fonction aléatoire X (t) qui sera supposée réelle, de la classe $\Phi(\infty)$ [*cf.* ([1]), p. 366], stationnaire de tous ordres [*cf.* ([1]), p. 418] et d'espérance mathématique nulle. Si nous introduisons sa représentation harmonique

$$X(t) = \int e^{2\pi i \nu t}\, dx(\nu), \tag{1.1}$$

l'hypothèse de stationnarité se traduit par le fait que l'élément différentiel E { $dx(\nu_1) \ldots dx(\nu_k)$ } (où E { } représente l'espérance mathématique) est nul si le point ($\nu_1, \ldots, \nu_k$) est extérieur à la « multiplicité stationnaire » [*cf.* ([1]), p. 418 et suiv. et ([2])] $\nu_1 + \nu_2 + \ldots + \nu_k = 0$ de l'espace E_k produit des espaces $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_k$. X ($t$) satisfaisant à toutes les conditions précédentes, nous dirons que X (t) est une *fonction aléatoire stationnaire réversible* (abréviation : F. A. S. R.) si, *en plus*, on a pour t_0, k, $h_1, \ldots, h_k$ quelconques :

$$E\{X(t_0+h_1)\ldots X(t_0+h_k)\} \equiv E\{X(t_0-h_1)\ldots X(t_0-h_k)\}. \tag{1.2}$$

D'ailleurs, à cause du caractère stationnaire, pour que la condition (1.2) de réversibilité soit remplie, il faut et il suffit qu'elle le soit pour $t_0 = 0$. Il est, d'autre part, évident que la réversibilité est liée à la relation

$$E\{dx(\nu_1)\ldots dx(\nu_k)\} \equiv E\{dx(-\nu_1)\ldots dx(-\nu_k)\} \tag{1.3}$$

valable pour k, $\nu_1, \ldots, \nu_k$ quelconques.

On définit sans peine, par extension, une F. A. S. R. de *plusieurs variables* ou un ensemble de fonctions aléatoires d'une même variable stationnaires et réversibles dans leur ensemble. Dans ce qui suit, nous nous limiterons en général, pour simplifier, à des F. A. S. R. dépendant d'un seul paramètre du type X (t).

B. *Filtres non déphaseurs.* — Nous appellerons filtres non déphaseurs des filtres linéaires [*cf.* ([1]), p. 342 et suiv.] à réponse percusionnelle R (t) réelle et symétrique par rapport à l'origine des t (R (t) = R (— t)). Il est équivalent de définir ces filtres en disant qu'ils ont des gains G (ν) réels et symétriques par rapport à l'origine des fréquences ν (G (ν) = G (— ν)).

2. Propriétés. — A. *Filtres non déphaseurs et F. A. S. R.* — Si X (t) est une F. A. S. R., il en est de même de sa transformée dans un filtre non déphaseur.

Si $\mathcal{F}_1$, $\mathcal{F}_2$, ..., $\mathcal{F}_L$ sont des filtres non déphaseurs et si X (t) est une F. A. S. R., les transformées $\mathcal{F}_1[X]$, $\mathcal{F}_2[X]$, ..., $\mathcal{F}_L[X]$ constituent un ensemble de fonctions aléatoires stationnaires et réversibles dans leur ensemble.

B. *Condition de stabilité du caractère réversible à travers un filtre quelconque.* — Les filtres $\mathcal{F}$ intervenant dans ce qui suit sont toujours des filtres à réponse percussionnelle *réelle*. La condition nécessaire et suffisante pour que, *quel que soit* $\mathcal{F}$ (c'est-à-dire même si $\mathcal{F}$ n'est pas non-déphaseur), la transformée dans $\mathcal{F}$ d'une fonction aléatoire stationnaire et réversible soit une F. A. S. R., est que

$$\mathrm{E}\{dx(\nu_1)\ldots dx(\nu_k)\} \tag{2.1}$$

soit identiquement nul pour k impair et soit, pour k pair (égal à $2p$), uniquement distribué sur les multiplicités gaussiennes de $\mathrm{E}_{2p}(\nu_1\times\nu_2\times\ldots\times\nu_{2p})$. [J'appelle multiplicités gaussiennes de E_{2p} les $([2p]!/2^p p!)$ multiplicités du type $\nu_{i_1}+\nu_{j_1}=0$, $\nu_{i_2}+\nu_{j_2}=0$, ..., $\nu_{i_p}+\nu_{j_p}=0$ (2).]

C. *Autre expression d'une condition nécessaire de stabilité.* — Soient $\Delta\nu_1$, ..., $\Delta\nu_k$, k intervalles *disjoints* quelconques et en nombre fini quelconque du demi-axe des fréquences positives, Δx_1, ..., Δx_k les intégrales de dx (ν) sur ces intervalles. Posons

$$\Delta x_j=\rho_j e^{i\varphi_j} \qquad (\rho_j \text{ et } \varphi_j \text{ réels, } \rho_j\geq 0) \tag{2.2}$$

et faisons les hypothèses :

— d'une part, que les Δx sont choisis de façon que soit nulle la probabilité d'avoir simultanément $\rho_1=\rho_2=\ldots=\rho_k=0$;

— d'autre part, que sont remplies des conditions très générales de régularité dont la plus importante est que la fonction caractéristique $\Phi(u_1,\ldots,u_k;v_1,\ldots,v_k)$ relative à $(\rho_1,\ldots,\rho_k;\varphi_1,\ldots,\varphi_k)$ est développable en série entière absolument convergente pour des u et des v quelconques.

On peut alors établir le résultat suivant :

Si X (t) *est une F. A. S. R. telle que* $\mathcal{F}[X]$ *soit aussi une F. A. S. R. pour un filtre* $\mathcal{F}$ *quelconque (c'est-à-dire même si* $\mathcal{F}$ *n'est pas non-déphaseur), on peut démontrer, pour* k, $\Delta\nu_1$, ..., $\Delta\nu_k$ *quelconques, que les* ρ_j *sont indépendants des* φ_j *qui sont, eux-mêmes, indépendants entre eux, et équipartis entre* $-\pi$ *et* $+\pi$.

D. *Cas particulier : Fonctions aléatoires monochromatiques stationnaires de tous ordres :*

$$\mathrm{X}(t)=\rho\cos(2\pi\nu t+\varphi).$$

Ces fonctions sont toujours réversibles et le restent par filtrage dans un filtre $\mathcal{F}$ quelconque. On sait d'ailleurs que, sous les hypothèses précisées en 2 — C, φ est équipartie sur $(-\pi, +\pi)$ et indépendant de ρ (3).

(*) Séance du 24 octobre 1960.

(1) A. BLANC-LAPIERRE et R. FORTET, *Théorie des fonctions aléatoires*, Masson, Paris, 1953.

(2) B. PICINBONO, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1174.

(3) A. BLANC-LAPIERRE et R. FORTET, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 713.

(*Institut d'Études nucléaires de l'Université d'Alger.*)

AÉRODYNAMIQUE. — *Calcul de la singularité des ondes de choc attachées dans les écoulements de révolution.* Note de MM. **Henri Cabannes** et **Claude Stael**, présentée par M. Joseph Pérès.

Une calculatrice électronique a été utilisée pour intégrer les équations différentielles qui déterminent la singularité du choc quand la vitesse sur l'obstacle est subsonique. Les résultats sont analogues à ceux obtenus antérieurement pour les écoulements plans.

1. Un obstacle de révolution terminé par un cône de demi-angle au sommet θ_s est placé dans un courant supersonique uniforme de vitesse parallèle à l'axe de révolution; le nombre de Mach a pour valeur M; l'indice adiabatique est désigné par γ. Nous supposons qu'une onde de choc soit attachée à la pointe de l'obstacle, c'est-à-dire $\theta_s < \theta_s(\gamma)$ et $M > M_0(\theta_s, \gamma)$ et que la vitesse après le choc sur le cône soit subsonique, c'est-à-dire $M < M^{**}(\theta_s, \gamma)$.

Dans ces conditions, l'onde de choc possède à la pointe du cône une singularité. En désignant par r et θ des coordonnées polaires dans un demi-plan méridien (r, distance à la pointe du cône; θ, angle du rayon vecteur avec l'axe de révolution), l'équation du choc au voisinage de la pointe se présente sous la forme suivante :

$$\theta = \theta_w + A r^m + \ldots \tag{1}$$

θ_w et m désignent deux fonctions des seules quantités M, θ_s et γ; le coefficient A dépend de M, de γ et de l'obstacle.

2. La détermination de la fonction $m(M, \theta_s, \gamma)$ qui caractérise la singularité se ramène à l'intégration des systèmes formés par les équations différentielles suivantes, dans lesquelles l'accent désigne la dérivation par rapport à la variable θ (1) :

$$\tag{2} \left\{ \begin{aligned} & u'_0 - v_0 = 0, \\ & v'_0\left(1 - \frac{a_0^2}{v_0^2}\right) + u_0\left(1 - 2\frac{a_0^2}{v_0^2}\right) - \frac{a_0^2}{v_0}\operatorname{cotg}\theta = 0, \\ & a_0^2 = \gamma\frac{p_0}{\rho_0} = \frac{\gamma - 1}{2}(1 - u_0^2 - v_0^2), \\ & p_0\rho_0^{-\gamma} = \text{Cte}; \end{aligned} \right.$$

$$\tag{3} \left\{ \begin{aligned} & u'_m v_0 + m\, u_m u_0 - v_m v_0 + m\frac{a_0^2}{\gamma}\frac{p_m}{p_0} = 0, \\ & v'_m + v_0\left(\frac{\rho_m}{\rho_0}\right)' + (m+2)\,u_m + \left(\operatorname{cotg}\theta + \frac{\rho'_0}{\rho_0}\right)v_m + m\,u_0\frac{\rho_m}{\rho_0} = 0; \\ & m\,u_0\left(\frac{p_m}{p_0} - \gamma\frac{\rho_m}{\rho_0}\right) + v_0\left(\frac{p_m}{p_0} - \gamma\frac{\rho_m}{\rho_0}\right)' = 0, \\ & \frac{p_m}{p_0} - \frac{\rho_m}{\rho_0} + (\gamma - 1)\frac{u_0 u_m + v_0 v_m}{a_0^2} = 0. \end{aligned} \right.$$

Les conditions aux limites qu'il convient de joindre aux équations précédentes sont, sur l'obstacle (pour $\theta = \theta_s$) $v_0 = v_m = 0$ et sur l'onde de

choc (pour $\theta = \theta_w$) :

$$(4)\quad \begin{cases} u_0 = \cos\theta_w \left(1 + \dfrac{2}{\gamma - 1} M^{-2}\right)^{-\frac{1}{2}}, \\ v_0 = -\left(\dfrac{\gamma - 1}{\gamma + 1}\sin\theta_w + \dfrac{2}{\gamma + 1}\dfrac{M^{-2}}{\sin\theta_w}\right)\left(1 + \dfrac{2}{\gamma - 1} M^{-2}\right)^{-\frac{1}{2}}, \\ p_0 = \dfrac{2\gamma}{\gamma + 1} M^2 \sin^2\theta_w - \dfrac{\gamma - 1}{\gamma + 1}, \\ \rho_0 = \left(\dfrac{2}{\gamma + 1}\dfrac{M^{-2}}{\sin^2\theta_w} + \dfrac{\gamma - 1}{\gamma + 1}\right)^{-1}; \end{cases}$$

$$(5)\quad \begin{cases} 2u_m + (m+1)\,u_0 \operatorname{tg}\theta_w + (m+1)\,v_0 = 0, \\ 2v_m + \dfrac{m(\gamma - 3) - 4}{\gamma + 1} u_0 + \dfrac{m(\gamma + 1) + 2}{\gamma + 1} v_0 \operatorname{cotg}\theta_w = 0, \\ \dfrac{p_m}{p_0} = \dfrac{\gamma}{\gamma + 1}\operatorname{cotg}\theta_w - (m+1)\,\dfrac{2\gamma}{\gamma + 1}\,\dfrac{u_0 v_0}{a_2^0}, \\ \dfrac{\rho_m}{\rho_0} = \dfrac{m(\gamma + 1) + (\gamma + 2)}{\gamma + 1}\operatorname{cotg}\theta_w + (m+1)\,\dfrac{\gamma - 1}{\gamma + 1}\,\dfrac{u_0}{v_0}. \end{cases}$$

3. L'intégration des systèmes (2) et (3) a été faite numériquement à l'aide d'une calculatrice électronique I. B. M. 704. Les valeurs de γ et θ_s étant choisies, les deux premières équations du système (2) sont intégrées à partir de l'obstacle ($\theta = \theta_s$) en prenant une valeur arbitraire pour $u_0(\theta_s)$. L'onde de choc est atteinte lorsque la quantité

$$(\gamma - 1)(1 - u_0^2) + (\gamma + 1)\,u_0 v_0 \operatorname{tg}\theta.$$

est nulle; on a alors $\theta = \theta_w$ et le nombre de Mach est donné par la seconde des équations (4). Les fonctions p_0 et ρ_0 se calculent ensuite.

Les quatre fonctions d'indice zéro étant connues, les fonctions d'indice m sont calculées, pour une valeur donnée de m, par intégration des équations (3) à partir des conditions (5); le calcul est terminé lorsque la valeur $\theta = \theta_s$ est atteinte. Le calcul est recommencé avec les mêmes valeurs de γ, θ_s et $u_0(\theta_s)$, mais avec une valeur différente de m; par approximations successives on obtient la valeur de m pour laquelle on a $v_m(\theta_s) = 0$. On définit ainsi la fonction $m(M, \theta_s, \gamma)$. L'intégration a été faite en utilisant la méthode de Runge-Kutta d'ordre quatre, avec un pas d'intégration égal à un vingtième de degré.

4. Les calculs ont été effectués pour $\gamma = 1{,}4$ et $\theta_s = 20^\circ$; huit cas correspondant à huit valeurs différentes de $u_0(\theta_s)$ ont été traités. Pour tous les cas autres que $u_0(\theta_s) = 0{,}40$, il a été possible de calculer une valeur de m telle qu'on ait $v_m(\theta_s) < 10^{-5}$. Pour $u_0(\theta_s) = 0{,}40$ la convergence des approximations successives est moins bonne, car les variations de $v_m(\theta_s)$ en fonction de m sont les suivantes :

$m =$	$v_m(\theta_s) =$
25,104 167	35 730
25,104 216	21 035
25,104 228	3 847
25,104 237	−14 324
25,104 421	−93 433

On a finalement pour $\theta_s = 20^\circ$ et $\gamma = 1,4$:

$u_0(\theta_s) = 0,33$	$M = 1,212\,20$	$m = -\ 0,160\,49$
0,34	1,211 72	0,155 95
0,35	1,218 66	0,614 47
0,36	1,231 44	1,306 71
0,37	1,248 73	2,427 36
0,38	1,269 54	4,457 32
0,39	1,293 15	8,938 31
0,40	1,319 06	25,104 23

5. L'examen des résultats permet d'énoncer les propriétés suivantes, qui sont analogues à celles qui avaient été obtenues dans le cas des écoulements plans, au moyen de formules en termes finis ([2]).

L'exposant m est négatif pour le choc fort, positif pour le choc faible.

Dans le cas du choc faible, la fonction $m(M, \theta_s, \gamma)$ est une fonction croissante du nombre de Mach M :

— nulle pour la valeur $M = M_0(\theta_s, \gamma)$ qui correspond à l'attachement du choc;

— infinie pour la valeur $M = M^{**}(\theta_s, \gamma)$ correspondant à une vitesse sonique sur le cône;

— imaginaire pour les valeurs $M > M^{**}(\theta_s, \gamma)$ qui correspondent à une vitesse supersonique sur le cône.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

([1]) *La Recherche Aéronautique*, 27, 1952, p. 7-16.

([2]) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1830.

STATISTIQUE STELLAIRE. — *La théorie des valeurs extrêmes et l'estimation de la vitesse d'évasion des étoiles dans le plan galactique.* Note (*) de M. **Fernand Nahon**, présentée par M. André Danjon.

Soit à estimer la vitesse d'évasion des étoiles proches du Soleil, dans le plan galactique. Nous utilisons les valeurs extrêmes de la distribution des vitesse radiales suivant la direction de la rotation galactique. Nous donnons deux solutions : l'une est une application de la méthode du maximum de vraisemblance; l'autre emploie une combinaison linéaire de deux variables extrêmes.

1. *Le problème cinématique.* — Le phénomène de la « vitesse d'évasion » a été découvert par Oort en 1928 [1]. Dans la distribution des vitesses des étoiles proches du Soleil, il se manifeste sous deux aspects. Soit l la longitude, et V le module de la vitesse d'une étoile, projetée sur le plan galactique; l'origine étant le centroïde de la distribution des vitesses. Dans la direction $l = 55^o$ qui est celle de la rotation galactique on n'observe pas de valeur de V supérieure à 65 km/s. Pour les valeurs de V supérieures à 65 km/s, on n'observe pas de longitude dans le secteur $20^o < l < 85^o$. On en conclut que la distribution des points de vitesse possède une frontière abrupte, assimilable à un segment de droite placé à la distance 65 km/s du centroïde. L'interprétation dynamique suppose que cette frontière est en réalité celle d'une circonférence centrée au point de vitesse absolue nulle, et dont le rayon est égal à la vitesse (absolue) d'évasion, c'est-à-dire que les points de vitesse de la circonférence correspondent à des étoiles d'énergie totale nulle.

Notre but est d'étudier le phénomène du point de vue statistique sous son premier aspect. Soit un échantillon de n vitesses radiales d'étoiles, de longitude galactique $l = 55^o$. Soit C le point moyen de cette distribution; on la suppose tronquée en un point ω et l'on veut estimer la distance $\omega = C\omega$. L'estimation habituelle consiste à prendre pour ω la plus grande valeur observée (égal à 65 km/s). Nous espérons l'améliorer en utilisant les valeurs extrêmes d'un rang quelconque, petit par rapport à la taille n de l'échantillon.

2. *Le problème statistique.* — Soit F (x) la fonction de répartition de la variable aléatoire dont on possède un échantillon de taille n ordonné suivant les valeurs croissantes. Soient m et p deux entiers : $n > m > p \geq 1$; x la valeur de rang m, y la valeur de rang p à partir de la plus grande. On cherche la distribution liée de ces deux valeurs extrêmes. Utilisons pour cela la transformation de Cramer [2] :

$$\xi = n[1 - F(x)], \qquad \eta = n[1 - F(y)],$$

nous trouvons que le couple aléatoire (ξ, η) a pour densité de probabilité :

$$G(\xi, \eta) = K\left(1 - \frac{\xi}{n}\right)^{n-m} (\xi - \eta)^{m-1-p} \eta^{p-1},$$

avec

$$0 \leq \xi \leq n \qquad \text{et} \qquad 0 \leq \eta \leq \xi.$$

Posons $\theta = \eta/\xi$; nous trouvons que les deux variables ξ et θ sont indépendantes, qu'elles ont deux distributions du même type :

a. $0 \leq \xi \leq n$, densité de probabilité :

$$g_1(\xi) = K_1\left(1 - \frac{\xi}{n}\right)^{n-m} \xi^{m-1};$$

b. $0 \leq \theta \leq 1$, densité de probabilité :

$$g_2(\theta) = K_2(1 - \theta)^{m-1-p} \theta^{p-1}.$$

On en tire la densité de probabilité du couple (x, y) par la formule

$$P(x, y) = g_1(\xi) g_2(\theta) \frac{D(\xi, \theta)}{D(x, y)},$$

en nous souvenant que

$$\xi = n[1 - F(x)], \qquad \theta = \frac{1 - F(y)}{1 - F(x)}.$$

Pour aller plus loin il nous faut préciser la forme analytique de la fonction $F(x)$ au voisinage de la troncature. Des raisons cinématiques et dynamiques qui seront expliquées dans une Note ultérieure conduisent à prendre

$$F(x) = 1 - \left(\frac{\omega - x}{b}\right)^k.$$

3. *Estimation par la méthode du maximum de vraisemblance.* — Il s'agit de déterminer les valeurs $\breve{\omega}$ et $\breve{b}$ des inconnues ω et b qui annulent les dérivées partielles de $P(x, y)$ par rapport à ω et b. Grâce à la forme de la fonction $F(x)$, le calcul est possible : indiquons seulement le résultat.

Posons

$$\breve{\xi} = n\left(\frac{\breve{\omega} - x}{\breve{b}}\right)^k,$$

$$\breve{\eta} = n\left(\frac{\breve{\omega} - y}{\breve{b}}\right)^k,$$

$$\breve{\theta} = \left(\frac{\breve{\omega} - y}{\breve{\omega} - x}\right)^k.$$

On trouve que $\breve{\omega}$ et $\breve{b}$ sont solutions du système d'équation

$$(1) \qquad \left\{ \begin{aligned} &\breve{\xi} = m, \\ &\frac{(m-2)\theta - (p-1)}{1 - \breve{\theta}} = \frac{(k+1)[\breve{\theta}]^{\frac{1}{k}} - (k-1)}{k\left[1 - (\breve{\theta})^{\frac{1}{k}}\right]}. \end{aligned} \right.$$

L'équation en $\breve{\theta}$ a une racine unique comprise entre 0 et 1. En résolvant par rapport à $\breve{\omega}$ et $\breve{b}$ nous trouvons les estimations cherchées :

$$\text{(II)} \qquad \begin{cases} \breve{\omega} = \dfrac{y - M_1 x}{1 - M_1}, \\ \breve{b} = \dfrac{y - x}{L_1(1 - M_1)}, \end{cases}$$

avec pour M_1 une certaine fonction compliquée de k, m, p; et pour L_1 l'expression simple :

$$L_1 = \left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{1}{k}}.$$

4. *Estimation par des combinaisons linéaires de deux variables extrêmes.* — La forme des équations (II) conduit à chercher des estimations $\hat{\omega}$ et $\hat{b}$ de la forme

$$\text{(III)} \qquad \begin{cases} \hat{\omega} = \dfrac{y - Mx}{1 - M}, \\ \hat{b} = \dfrac{y - x}{L(1 - M)}, \end{cases}$$

avec les conditions

$$\text{(III } bis\text{)} \qquad \begin{cases} E(\hat{\omega}) = \omega, \\ E(\hat{b}) = b. \end{cases}$$

Pour faire le calcul de ces espérances mathématiques revenons d'abord aux variables ξ et θ; nous avons

$$\hat{\omega} = \omega + b\left(\frac{\xi}{n}\right)^{\frac{1}{k}} \frac{M - (\theta)^{\frac{1}{k}}}{1 - M},$$

$$\hat{b} = \left(\frac{\xi}{\eta}\right)^{\frac{1}{k}} b\, \frac{1 - (\theta)^{\frac{1}{k}}}{L(1 - M)},$$

et le calcul des espérances mathématiques est immédiat grâce à l'indépendance des variables ξ et θ. Les conditions (III *bis*) donnent les valeurs cherchées de L et de M par les formules (IV),

$$\text{(IV)} \qquad \begin{cases} M = E(\theta)^{\frac{1}{k}} = \dfrac{\Gamma(m)}{\Gamma\left(m + \frac{1}{k}\right)} \dfrac{\Gamma\left(p + \frac{1}{k}\right)}{\Gamma(p)}, \\ L = E\left(\dfrac{\xi}{n}\right)^{\frac{1}{k}} = \dfrac{\Gamma(n - m + 1)}{\Gamma\left(n - m + 1 + \frac{1}{k}\right)} \dfrac{\Gamma\left(m + \frac{1}{k}\right)}{\Gamma(m)}. \end{cases}$$

La comparaison des valeurs de L et L_1 donne un résultat intéressant : la valeur L_1 donnée par la méthode du maximum de vraisemblance est l'approximation de la valeur L lorsque.

$$n \to \infty, \qquad m \to \infty \qquad \text{et} \qquad \frac{m}{n} \to 0.$$

(*) Séance du 24 octobre 1960.
(1) J. H. Oort, *B. A. N.*, 4, 1928, p. 269.
(2) H. Cramer, *Mathematical Methods of Statistics*, p. 371.

STATISTIQUE STELLAIRE. — *Estimation de la vitesse d'évasion des étoiles dans le plan galactique; résultats.* Note (*) de M. **Jean-Philippe Massonie**, présentée par M. André Danjon.

Dans une Note précédente (¹) M. Nahon a indiqué une méthode d'estimation de la vitesse d'évasion, à partir des valeurs extrêmes de la distribution des vitesses radiales. Nous précisons ici la distribution initiale et nous appliquons la méthode à plusieurs échantillons en fournissant un intervalle de confiance pour les différentes estimations.

1. Choix de la distribution initiale. — Plusieurs modèles ont été proposés par Fricke (²) pour rendre compte de la distribution des vitesses dans le plan galactique. Il introduit deux intégrales du mouvement

$$E_1 = 2\Omega(R, z) - V^2 \qquad \text{et} \qquad E_2 = Rv, \qquad \text{où} \quad V^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

et où R, z sont les coordonnées cylindriques de l'étoile. La fonction de distribution serait alors donnée par $f = f(E_1, E_2)$ et Fricke propose $f = \sum_{i,k} \alpha_{ik} E_1^i E_2^k$.

Nous étudions la fonction de distribution dans la direction de la rotation galactique, donc seule va nous intéresser la composante v. Enfin en première approximation, nous négligerons les variations de R et z et nous prendrons Ω constant.

Nous adopterons finalement

$$f = (2\Omega - v^2)^{\frac{5}{2}} [\alpha_{00} + \alpha_{ik}(2\Omega - v^2)^i (Rv)^k + \ldots].$$

Dans la méthode statistique employée on prend un développement de la fonction de distribution du voisinage de $v^2 = 2\Omega$. Donc seul le terme de plus bas degré en $(2\Omega - v^2)$ intervient et l'on prendra

$$f \sim \alpha_{00}(2\omega)^{\frac{5}{2}}(\omega - v)^{\frac{5}{2}}, \qquad \text{où} \quad \omega^2 = 2\Omega$$

et pour la fonction de répartition :

$$F = 1 - \left(\frac{\omega - v}{b}\right)^{\frac{7}{2}}, \qquad \text{avec} \quad b^{-\frac{7}{2}} = \frac{7}{2}\alpha_{00}(2\omega)^{\frac{5}{2}}.$$

2. Matériel utilisé (Vitesses radiales mesurées en kilomètres par seconde). — Pour rendre comparables les différents matériels utilisés, les vitesses ont été rapportées à la moyenne de l'échantillon. On a pris dans les différents catalogues toutes les étoiles pour lesquelles

$$-30^\circ < b < +30^\circ \qquad \text{et} \qquad 40^\circ < l < 70^\circ \qquad \text{ou} \qquad 220^\circ < l < 250^\circ.$$

a. Catalogue de l'Observatoire Dunlap (³). — 62 étoiles de type G et K, pour ce matériel; moyenne de l'échantillon : 11,25; écart type : $\sigma = 68,2$;

six plus grandes valeurs rapportées à la moyenne : 53,15, 29,55, 27,15, 27,05, 26,35, 25,25.

b. Catalogue d'Evans [4]. — 61 étoiles de type A, B, G, F et K, $220^0 < l < 250^0$; moyenne : $m = -17,7$; écart : $\sigma = 72,5$; six plus grandes valeurs rapportées à la moyenne : 27,3, 26,3, 21, 20,1, 20,1, 19,6.

Les deux échantillons précédents comparables statistiquement ont été mélangés, ce qui donne un échantillon de 123 étoiles qui aura ainsi plus de poids pour l'estimation.

c. Vitesse extraite du catalogue de Wilson [5]. — Étoiles K : 330 étoiles; moyenne : $m = -17,2$; écart : $\sigma = 98$; six plus grandes valeurs rapportées à la moyenne : 63,3, 53,2, 49,6, 48,2, 48,2, 47,4.

— Étoiles G : 145 étoiles; moyenne : $m = -17,9$; écart : $\sigma = 82,5$; six plus grandes valeurs rapportées à la moyenne : 50,9, 47,5, 45,7, 44,6, 42,7, 39,9.

3. *Résultats.* — D'après les essais effectués, il ressort qu'il faut tenir compte de la plus grande valeur de l'échantillon. D'autre part l'estimation fait intervenir la différence entre la $p^{\text{ième}}$ et la $m^{\text{ième}}$ valeur; or cette différence est une variable aléatoire, si l'on prend $m - p$ assez grand on fait en quelque sorte une moyenne. Ces considérations nous ont conduits à prendre

$$p = 1 \quad \text{et} \quad m = 5 \quad \text{ou} \quad m = 6.$$

Nous rappelons que les formules donnant les estimations de ω et b sont du type

$$Z = \frac{y - Mx}{1 - M}, \qquad T = \frac{y - x}{L(1 - M)},$$

avec deux jeux de valeurs des constantes L et M pour chacune des deux méthodes d'estimation.

Matériel.	Rang m.	Estimation par le maximum de vraisemblance $\breve{\omega}$.	$\breve{b}$.	Estimation linéaire $\hat{\omega}$.	$\hat{b}$.
Evans et Dunlap........	5	72	113	88,6	154
	6	73,4	112	85,3	140
Wilson (K)............	5	74,3	88	83,9	120
	6	75,6	89	82,4	111
Wilson (G)............	5	57	37	63	51
	6	59,1	48	64	60

Remarquons que l'utilisation de la 5e ou de la 6e valeur donne sensiblement le même résultat. Entre les différents matériels l'accord est convenable à l'exception des étoiles G du Wilson; dans ce cas, le désaccord tient au fait que les six valeurs sont très resserrées.

Enfin remarquons que l'estimation linéaire donne systématiquement des résultats plus forts que le maximum de vraisemblance.

4. Intervalles de confiance de l'estimation de ω. — Le problème consiste à trouver la distribution de probabilité de l'estimation $\hat{\omega}$; il nous a semblé difficile. En revanche il est aisé de calculer la probabilité pour que

$$Z < \omega.$$

En effet

$$\Pr(Z < \omega) = \Pr\left(\frac{y - Mx}{1 - M} < \omega\right),$$

en revenant à la variable

$$\theta = \left(\frac{\omega - y}{\omega - x}\right)^k.$$

Il vient

$$\Pr(Z < \omega) = \Pr\left(\theta^{\frac{1}{k}} > M\right) = \Pr(\theta > M^k).$$

Or la fonction de distribution de θ est

$$H(\theta) = 1 - (1 - \theta)^{m-1}, \qquad \text{d'où} \qquad \Pr(Z < \omega) = (1 - M^k)^{m-1}.$$

Le calcul montre que pour l'estimation linéaire

$$\Pr(\hat{\omega} < \omega) \doteq 0,52.$$

Par contre, pour l'estimation par le maximum de vraisemblance :

$$\Pr(\breve{\omega} < \omega) \# 0,85.$$

Pour $M = 0$, Z est égal à la plus grande valeur observée y; on vérifie que $\Pr(y < \omega) = 1$, c'est-à-dire que l'estimation habituelle par la plus grande valeur observée donne la borne inférieure des estimations de la vitesse d'évasion.

(*) Séance du 24 octobre 1960.

(1) F. Nahon, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1963.

(2) Fricke, *Astronomische Nachrichten*, 280, 1951, p. 193.

(3) *Radial Velocities of 1 041 late-type stars*, Publications of the David Dunlap Observatory, II, n° 4, 1956.

(4) Evans, *Monthly Notices*, 117, n° 5, 1957; 119, n° 6, 1958.

(5) R. E. Wilson, *General catalogue of stellar radial velocities*, Carnegie Institut of Washington Publications, vol. 601, 1953.

ASTROPHYSIQUE. — *Le spectre de* Nova Herculis 1960, de 3 100 *à* 5 100 Å. Note (*) de M. **Jean Dufay**, Mlle **Marie Bloch** et M. **Daniel Chalonge**, présentée par M. André Danjon.

Évolution du spectre d'émission du 11 mars au 29 août et étude sommaire de la structure des raies. Le mécanisme de fluorescence de Bowen rend compte de la sélection des raies de O III et N III. Les raies de C II et C III présentent une intensité notable.

Les variations spectrales de *Nova Herculis* 1960 ont été suivies régulièrement à l'Observatoire de Haute-Provence du 11 mars au 29 août, pendant que l'étoile déclinait de la 5e à la 9e magnitude environ. Plus de 125 spectrogrammes ont été rassemblés, sur différents types d'émulsions, couvrant ensemble le domaine 3 100-8 900 Å. L'étude de la région 3 100-5 100 Å, qui fait l'objet de cette Note, repose principalement sur la mesure des clichés obtenus avec le grand spectrographe à réseau, au foyer coudé du télescope de 195 cm d'ouverture [1] (dispersions utilisées : 9,7, 19,4 et 40 Å/mm) et avec le spectrographe à deux prismes de quartz et chassis oscillant de Chalonge, monté successivement au foyer Cassegrain des télescopes de 81 et 193 cm (156 Å/mm à 3 800 Å, 88,5 Å/mm à 3 200 Å). On s'est également servi de quelques-uns des clichés pris avec le spectrographe à un prisme de flint au télescope de 120 cm (76 Å/mm à $H\gamma$).

D'après les observations photographiques de Honda [2], antérieures à la découverte de Hassel, l'explosion doit s'être produite entre le 27 février, où l'étoile était inférieure à la 10e magnitude, et le 3 mars, où elle a atteint la 3e. Le spectre du 11 mars, déjà sommairement décrit [3], correspond bien à celui d'une nova assez rapide peu après le maximum d'éclat. Il montre, sur un fond continu intense, les raies d'émission très élargies de l'hydrogène (jusqu'à H_{10}), de Fe II (4 173-4 178, 4 233, 4 515, 4 549, 4 583, 4 629, 4 924 et 5 018 Å), de He I (4 026 et 4 471 Å), de Ca II (K et H) et probablement quelques raies de N II (N II 4 630,5 inséparable de Fe II 4 629,3). Absente le 11 mars, la raie C II 4 267 Å est déjà bien visible le 17 et se renforce ensuite. C III est caractérisé par des raies plus faibles, surtout 4 187 Å. Aucune raie importante ne se superpose encore au spectre d'émission continu de l'hydrogène au-dessous de la limite de Balmer (*fig.* 1*b*).

Les émissions sont bordées du côté violet par une absorption correspondant, pour toutes les raies étudiées, à la vitesse radiale héliocentrique — 1 265 $\pm$ 20 km/s, qui disparaît autour du 20 mars, en même temps que s'affaiblit le spectre continu. On distingue, dans le corps de chaque raie, quatre maximums d'émission [4], dont les deux extrêmes ($\simeq +$ 1 000 et — 800 km/s, ce dernier moins bien défini) semblent parfois dédoublés avec la plus grande dispersion. Le maximum le plus intense est décalé vers le rouge ($V_r \simeq +$ 500 km/s) et séparé d'un maximum peu déplacé

par une profonde dépression ($V_r \sim - 275$ km/s). Cette structure complexe, mais relativement stable, traduit sans doute l'existence de plusieurs couches en expansion.

La raie He II 4 686 Å, faiblement visible à partir du 20 mars, devient forte au début d'avril et est accompagnée de la raie 3 203 Å de la même série. Alors apparaissent, avec une grande intensité, les raies ultraviolettes de O III excitées, suivant le mécanisme de Bowen ([5]), par la raie de résonance 303,780 Å de He II (3 133, 3 299, 3 312, 3 341, 3 415 et 3 444 Å) ainsi que la sélection des raies de N III (4 097, 4 103 et 4 641 Å) excitées à leur tour par la raie 374,436 Å de O III (*fig.* 1 *c*). Jusque-là O III n'était représenté que par la raie 3 759,9 Å du premier multiplet; dans la suite, les raies non excitées par fluorescence, comme 3 265 Å, demeurent faibles.

La position des maximums et des minimums dans les raies d'émission ne varie guère, mais leur intensité relative change assez vite entre le 6 et le 16 avril; le maximum le moins déplacé ($V_r \simeq - 20$ km/s) devient prépondérant et le reste jusqu'à la fin des observations.

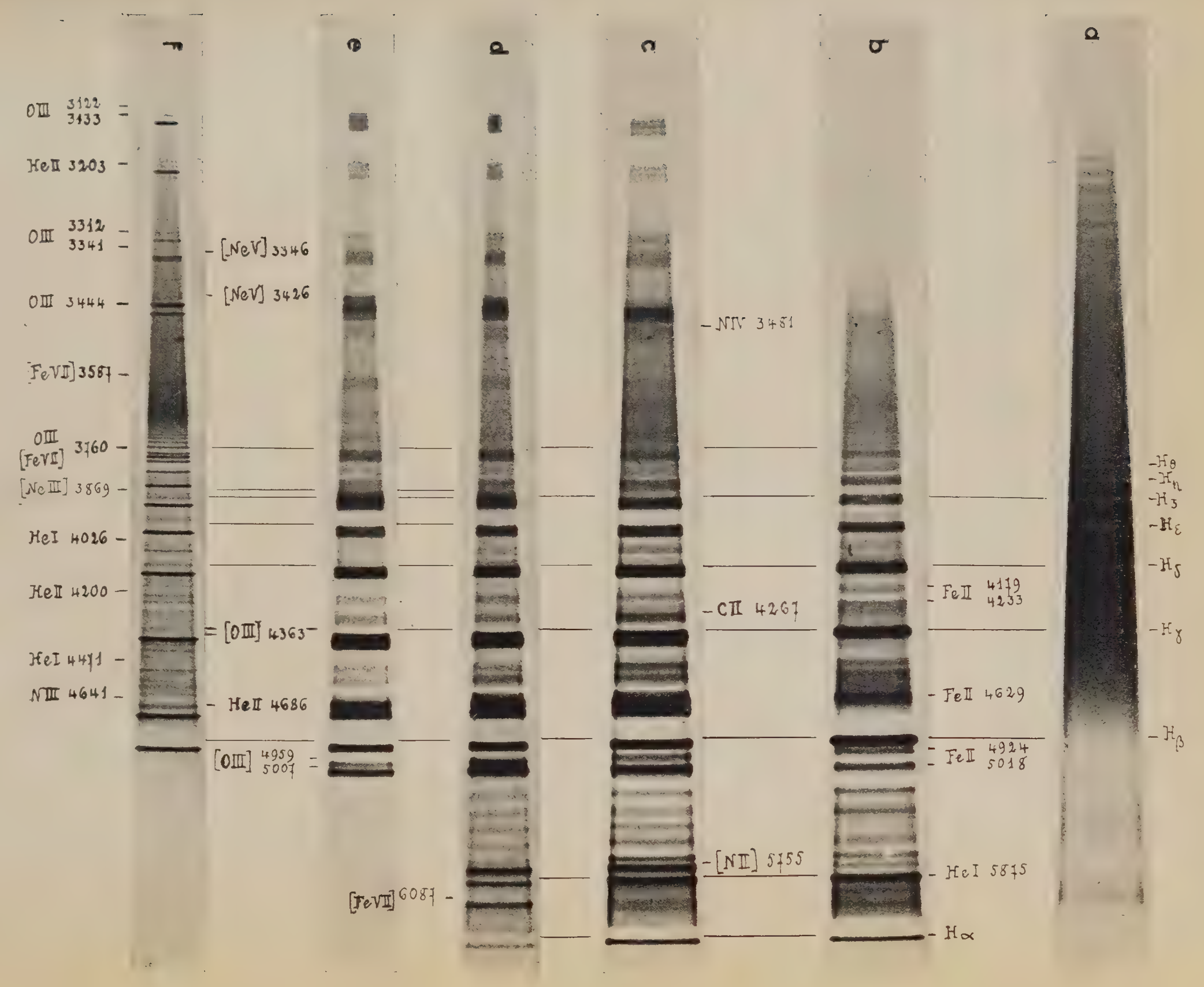
L'évolution se poursuit ensuite, comme à l'ordinaire, par le renforcement des raies d'excitation élevée (He II, N IV 3 479 Å) et l'affaiblissement graduel des raies d'excitation moindre. Dans la région spectrale considérée Fe II disparaît après Ca II. Les raies interdites de [O III] 4 959 et 5 007 Å remplacent les raies voisines de Fe II et He I (*fig.* 1 *d*) et [O III] 4 363 Å prolonge la raie Hγ. Dans l'ultraviolet apparaissent [Ne III] 3 868 et 3 967 Å, [Ne V] 3 346 et 3 425 Å, puis [Fe VII] 3 587 Å (*fig.* 1 *e*), qui est forte en juillet. La raie 3 759,9 Å du même multiplet ne peut être séparée de O III.

Avec la dispersion réduite du spectrographe à prismes de quartz, les raies présentent alors trois maximums, le plus intense vers le centre. Mais [Fe VII] 3 587 Å ne montre que les deux maximums extrêmes; leur séparation paraît un peu plus petite que dans le cas des raies permises ($\simeq$ 1 350 km/s au lieu de 1 600 km/s).

Les quelques spectrogrammes reproduits sur la figure 1 pour illustrer cette évolution ont été pris avec le spectrographe à prismes de quartz. On y a joint le spectre de *S Monocerotis* (type O 6), fréquemment utilisé comme étoile de comparaison, en vue des mesures photométriques, et celui

LÉGENDE DE LA PLANCHE.

a. *S Monocerotis* (O 6), 17 mars 1960; télescope de 81 cm (plaque Kodak 103 *a* D).
b. *Nova Herculis*, 17 mars 1960; télescope de 81 cm (plaque 103 *a* D, pose 8 mn).
c. » » 30 avril 1960; télescope de 81 cm (plaque 103 *a* D, pose 45 mn).
d. » » 17 juillet 1960; télescope de 81 cm (plaque 103 *a* D, pose 180 mn).
e. » » 16 août 1960; télescope de 193 cm (plaque 103 *a* O, pose 50 mn).
f. *Z Andromedæ*, 16 août 1960; télescope de 193 cm (plaque 103 *a* O).


f
e
d
c
b
a
O III 3122 3133
He II 3203
O III 3312 3341
O III 3444
[Fe VII] 3587
O III [Fe VII] 3760
[Ne III] 3869
He I 4026
He II 4200
He I 4471
N III 4641
[Ne V] 3346
[Ne V] 3426
[O III] 4363
He II 4686
[O III] 4959 5007
[Fe VII] 6087
N IV 3481
C II 4267
[N II] 5755
Fe II 4179 4233
Fe II 4629
Fe II 4924 5018
He I 5875
Hα
Hθ
Hη
Hζ
Hε
Hδ
Hγ
Hβ

de l'étoile symbiotique Z *Andromedæ*, où, à l'exception des transitions de [O III], C III et N IV, toutes les émissions trouvées successivement dans le spectre de *Nova Herculis* se présentent simultanément sous forme de raies fines.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) Ch. Fehrenbach, *Journal des Observateurs*, 43, 1960, p. 85.

(2) A. Dermul, *Gazette astronomique d'Anvers*, 42, 1960, p. 30.

(3) Ch. Fehrenbach, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2132.

(4) S. Weniger, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4105.

(5) *Astrophysical Journal*, 81, 1935, p. 1.

ASTROPHYSIQUE. — *Classification spectrophotométrique des étoiles* M. Note (*) de M. **André Pedoussaut**, présentée par M. André Danjon.

Nous désirons montrer que les étoiles de type M peuvent être classées avec précision à partir de bandes moléculaires facilement mesurables sur des spectres peu dispersés et situés dans une zone spectrale de grande sensibilité photographique (5 500 à 6 500 Å).

1. *Généralités.* — La classification actuelle des étoiles de type M, est, dans l'ensemble, purement *qualitative* et repose sur l'aspect des bandes dans le visible ou dans le proche infrarouge. Les mesures *quantitatives* sont rares et concernent un nombre d'objets très limité. En outre, la diversité des méthodes a conduit à un classement hétérogène. Nous avons ainsi été amené à rechercher des critères de classification sûrs et facilement applicables aux étoiles faibles.

Contrairement à ce qu'on pourrait penser, le proche infrarouge ne paraît pas être la zone spectrale la plus intéressante pour cette étude : les temps de pose sur plaques 1 N sont importants et leur hypersensibilisation n'offre pas de bonnes garanties pour des mesures spectrophotométriques. Les temps de pose les plus courts peuvent être obtenus, à dispersion égale, entre 5 000 et 6 500 Å sur plaques 103 *a*F.

Dans ce domaine, le spectre des étoiles M présente trois groupes complexes de bandes moléculaires qui apparaissent, en petite dispersion, sous la forme de trois bandes d'absorption intenses et facilement mesurables. Ces bandes sont formées de bandes de la molécule TiO et de bandes non identifiées; nous les désignerons par les lettres A (6 200 Å), B (5 900 Å), C (5 600 Å).

Nous avons mesuré les pourcentages d'absorption de ces bandes, ainsi que ceux des bandes voisines 0,0 (5 168 Å) et 0,1 (5 450 Å) du système α de TiO.

290 spectres d'étoiles M ont été obtenus avec un spectrographe à prismes (dispersion de 165 Å/mm à 5 000 Å et 312 Å/mm à 6 000 Å), monté sur le télescope de 83 cm de l'Observatoire de Toulouse.

Nous désignerons les pourcentages d'absorption correspondants par A, B, C, — 1, 0

2. *Corrélation entre les intensités des différentes bandes.* — *a*. Les pourcentages d'absorption de la bande 0,1 qui est proche de la bande C, comparés à ceux de l'ensemble des bandes 0,1 et 0,0 du système α de TiO, montrent une relation simple (*fig.* 1) : la bande 0,1 est donc apte à représenter l'intensité des bandes du système α. Cette remarque est intéressante car la bande 0,1 est toujours facilement mesurable même dans les types stellaires les plus froids alors que la bande 0,0 devient trop intense et ne peut être obtenue qu'avec des temps de pose deux fois plus importants.

b. La croissance de l'intensité de la bande B est en relation simple avec celle des bandes A, B, C (*fig*. 2). On peut donc indifféremment utiliser cette bande ou l'ensemble A, B, C.

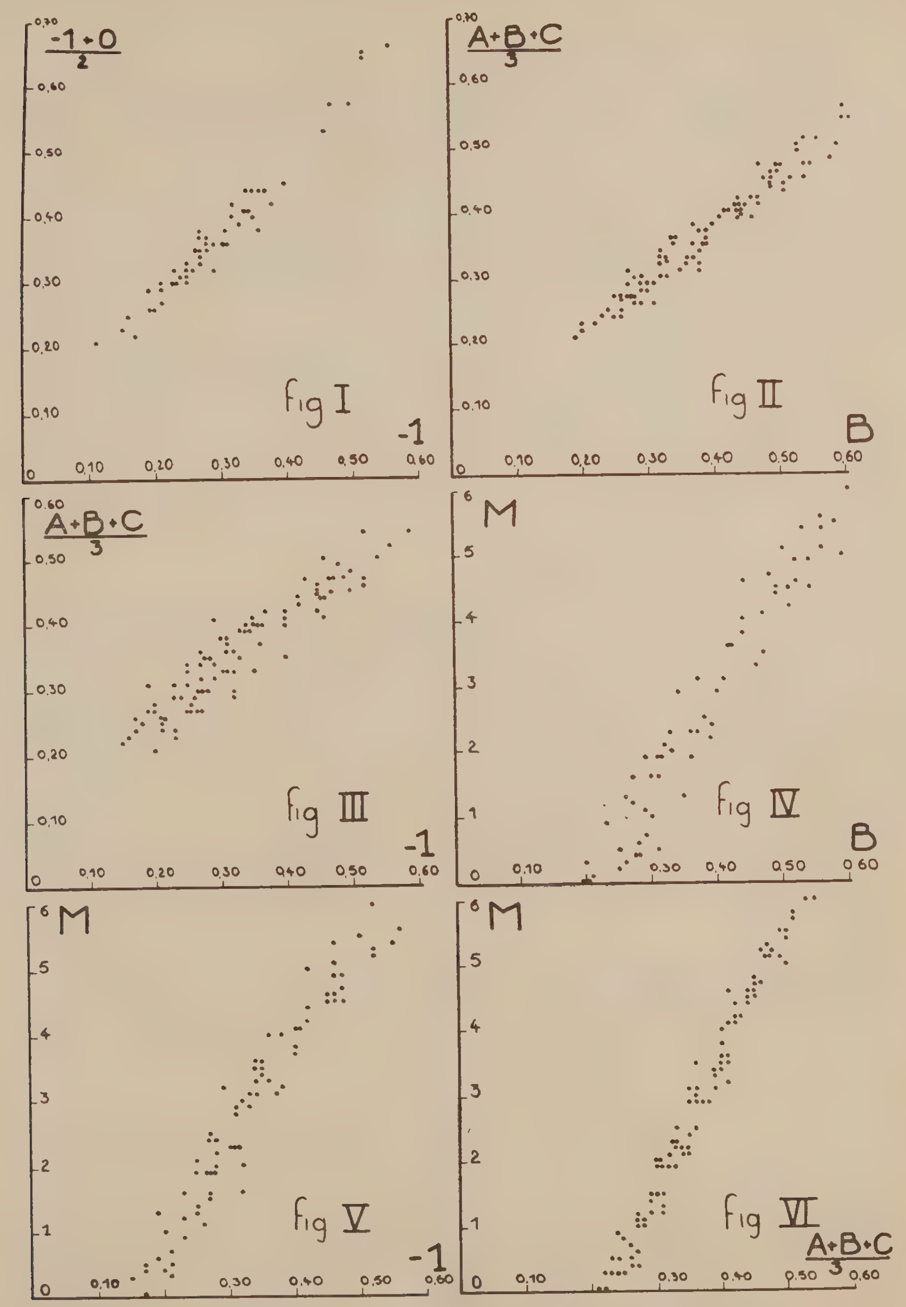


Fig. 1, 2, 3. — Relations entre les intensités des bandes A, B, C, (0,1) et (0,0).
Fig. 4, 5, 6. — Relations entre la classe spectrale et l'intensité des bandes précédentes.

c. Il existe enfin une corrélation évidente entre la croissance de l'intensité de la bande 0,1 et celle de l'ensemble des bandes A, B, C (*fig.* 3).

d. Conclusion : Les bandes A, B, C peuvent donc être utilisées au même titre que les bandes du système α de TiO pour classer les étoiles M à partir des intensités d'absorption moléculaires croissantes.

3. *Corrélations entre l'intensité des bandes et la classe moyenne.* — A partir de l'*ancienne* classification, nous avons établi les graphiques de correspondance entre classe et pourcentage d'absorption des cinq bandes : nous avons effectivement trouvé cinq relations moyennes présentant une sensible dispersion du fait du manque d'homogénéité de l'ancienne classification.

Considérant ces résultats comme une première approximation, nous avons alors utilisé inversement les cinq relations pour obtenir une classe par bande, ce qui a conduit, pour chaque étoile, à cinq classes dont l'écart varie de 0,4 à 0,7 classe seulement. La moyenne a été retenue comme classe *nouvelle*. Une itération a été faite, ce qui a permis de regrouper les étoiles d'une façon plus homogène, comme cela est confirmé par les figures 4 et 5 qui représentent les pourcentages d'absorption des bandes en fonction de la *nouvelle* classe spectrale et où toutes les dispersions importantes ont disparu.

La figure 6 montre que, le cas échéant, la bande B peut seule être utilisée pour classer ces étoiles.

On remarquera qu'on n'a considéré que les types de M 0 à M 6; au-delàs les étoiles sont fortement variables, leur classe pouvant évoluer de plusieur, unités pendant la variation. Les mesures effectuées sur quelques-unes d'entre elles nous ont montré que la classe de ces étoiles peut être obtenue avec autant de précision que précédemment, par simple extrapolation de nos courbes de correspondance.

Un catalogue complet de géantes et de super-géantes du type M, brillantes, établi suivant les idées précédentes, est en cours de réalisation.

Cette méthode pourra être ultérieurement appliquée à des étoiles plus faibles.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Invariants différentiels d'un champ maxwellien.* Note (*) de M. **Jacques Romain**, transmise par M. Frans van den Dungen.

On calcule les invariants différentiels du premier ordre d'un champ maxwellien dans le vide, du type lumineux en un point d'univers et son voisinage. On en déduit une propriété géométrique du champ et un caractère tensoriel de l'onde plane.

En chaque point d'un espace riemannien à quatre dimensions, le tenseur métrique γ_{ij} et un tenseur antisymétrique quelconque φ_{ij} donnent lieu à 24 invariants différentiels du premier ordre dont nous avons donné une expression [1]. (Les notations adoptées ici sont les mêmes que dans cette Note.)

Nous appliquons ces expressions au cas particulier où

1° l'espace est minkowskien :

$$(1) \quad \gamma_{44}=1, \qquad \gamma_{11}=\gamma_{22}=\gamma_{33}=-1, \qquad \gamma_{ij}=0 \quad \text{si } i\neq j \qquad \text{(en tout point)};$$

2° φ_{ij} représente un champ maxwellien, c'est-à-dire obéit aux équations de Maxwell :

$$\varepsilon^{ijkh}\varphi_{jk,h}=0, \qquad \gamma^{hi}\gamma^{jk}\varphi_{ij,k}=0,$$

qui peuvent aussi s'écrire, eu égard à la constance des γ_{ij},

$$(2) \qquad \varepsilon^{ijkh}\varphi_{jk:h}=0, \qquad \gamma^{jk}\varphi_{ij:k}=0;$$

3° le champ est du type lumineux au point d'univers considéré P et en son voisinage, c'est-à-dire que les deux invariants $J=\sqrt{\varphi/\gamma}$ et $K=\gamma^{hi}\gamma^{jk}\varphi_{hj}\varphi_{ik}$ sont nuls ainsi que leurs dérivées premières, soit

$$(3) \qquad \varepsilon^{hijk}\varphi_{hi}\varphi_{jk}=0, \qquad \gamma^{hi}\gamma^{jk}\varphi_{hj}\varphi_{ik}=0,$$
$$(4) \qquad \varepsilon^{hijk}\varphi_{hi}\varphi_{jk:m}=0, \qquad \gamma^{hi}\gamma^{jk}\varphi_{hj}\varphi_{ik:m}=0.$$

Physiquement, ces hypothèses sont vérifiées dans le cas d'un champ électromagnétique en propagation dans le vide.

Les relations (3) permettent de choisir en P le référentiel canonique R de Synge [2], dans lequel on a

$$(5) \qquad \varphi_{ij}=\begin{bmatrix} 0 & a & 0 & 0 \\ -a & 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

et les seize équations (2), (4) permettent d'exprimer seize des $\varphi_{ij,k}$ en fonction des huit autres.

En posant

$$(6) \qquad \alpha=\varphi_{14:3}=-\varphi_{23:2}, \qquad \beta=\varphi_{14:2}=\varphi_{23:3}$$

et en remplaçant γ par $-\gamma$ dans les expressions de la Note [1] (ce qui est licite), il vient alors

$$I_1 = 4(\alpha^2 + \beta^2)^2, \qquad I_5 = \frac{1}{4} I_3^2, \qquad I_6 = I_7 = \frac{1}{2} I_3,$$

et les autres invariants de la suite $I_1, \ldots, I_{24}$ sont nuls.

Ainsi, pour un champ du type considéré il ne subsiste qu'un seul invariant différentiel non nul indépendant :

$$(7\,a, b) \qquad I = \alpha^2 + \beta^2 = (\varphi_{14:3})^2 + (\varphi_{23:3})^2 = (\varphi_{14:2})^2 + (\varphi_{23:2})^2.$$

Cet invariant peut être interprété physiquement comme suit. Les composantes φ représentent, dans l'espace euclidien à trois dimensions défini par le référentiel R, une paire de vecteurs de même grandeur (en unités de Gauss) $\overline{E}(\varphi_{14}, \varphi_{24}, \varphi_{34})$ et $\overline{H}(\varphi_{23}, \varphi_{31}, \varphi_{12})$, perpendiculaires entre eux et portés par les axes y et z respectivement. En pensant à une onde électromagnétique en propagation (pour laquelle l'axe x serait normal au front d'onde), nous appellerons « front d'onde » la surface S normale en chaque point à l'axe x du référentiel canonique local R. Désignons par C_E, C_H les courbes issues de P sur S et tangentes en chacun de leurs points respectivement aux vecteurs $\overline{E}$ et $\overline{H}$ locaux, par ds_E et ds_H les éléments d'arc portés à partir de P respectivement sur C_E et C_H.

Le trièdre local x, y, z n'est autre que le trièdre de Darboux-Ribaucour attaché en P à chacune des courbes C_E et C_H. Soit x', y', z' le trièdre analogue attaché au point infiniment voisin de P sur C_E, et x'', y'', z'' celui attaché au point infiniment voisin de P sur C_H. On a

$$\varphi_{14:2} = a \lim \frac{\cos(x, y')}{ds_E}, \qquad \varphi_{23:2} = a \lim \frac{\cos(x, z')}{ds_E},$$

d'où, d'après (7 b),

$$I = a^2 \lim \left[\frac{\sin(x, x')}{ds_E}\right]^2 = a^2 \left(\frac{d\overline{N}}{ds_E}\right)^2,$$

$\overline{N}$ désignant le vecteur unitaire porté selon la normale à S en P, ou enfin [3]

$$(8) \qquad I = a^2(\rho_E^2 + \tau_E^2),$$

si ρ_E désigne la courbure normale et τ_E la torsion géodésique de C_E en P. On obtiendrait de même, à partir de (7 a),

$$(9) \qquad I = a^2(\rho_H^2 + \tau_H^2),$$

ρ_H et τ_H étant respectivement la courbure normale et la torsion géodésique de C_H en P.

L'équivalence des expressions (8), (9) de l'invariant I, et la propriété de la torsion géodésique de prendre des valeurs opposées pour deux directions perpendiculaires du plan tangent à S [3], entraînent

$$(10) \qquad |\rho_E| = |\rho_H|.$$

Cette propriété est triviale si le front d'onde présente en P un ombilic ou un point à courbure moyenne nulle (cas particuliers : onde plane, onde sphérique). Dans les autres cas, elle caractérise en chaque point du front d'onde la direction des vecteurs $\overline{E}$, $\overline{H}$.

Dans le cas particulier d'une onde plane, il résulte immédiatement de (7) que I est nul. Réciproquement, $I = 0$ entraîne $\rho_E = \rho_H = \tau_E = \tau_H = 0$. La nullité de τ_E et τ_H entraîne que C_E et C_H sont tangentes aux directions principales en P ; $\rho_E = \rho_H = 0$ exprime alors que la courbure totale de S en P est nulle. Ainsi, la condition nécessaire et suffisante pour qu'un champ du type considéré ait la structure d'une onde plane est que I soit nul en tout point.

Le calcul des invariants donné au début de cette Note reste valable pour un espace riemannien à signature $(- - - +)$ et un champ φ_{ij} caractérisé seulement par (2), (3), (4), car (1) peut être réalisé localement par un choix approprié du référentiel. Mais l'interprétation physique cesse de s'appliquer.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) J. Romain, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1336.

(2) J. L. Synge, *Relativity, the special theory*, North-Holland Publishing Cy, Amsterdam, 1956, p. 336.

(3) G. Julia, *Cours de géométrie infinitésimale*, 5e fascicule, 2e partie, chap. 15, Gauthier-Villars, Paris, 1955.

RELATIVITÉ. — *Sur le calcul du tenseur de courbure à la première approximation relativiste.* Note de M. **António Ribeiro Gomes**, présentée par M. Joseph Pérès.

On calcule, en première approximation, les tenseurs-projection d'espace relatifs au tenseur de courbure de V_4.

1. Soit V_4 la variété espace-temps munie de la métrique hyperbolique normale $ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha dx^\beta$ (¹) définissant un univers quasi galiléen, les expressions des développements limités des potentiels étant de la forme

$$(1.1)\qquad \begin{cases} g_{00} = 1 + \dfrac{1}{c^2}\underset{2}{g}_{00} + \dfrac{1}{c^4}\underset{4}{g}_{00} + \ldots + \dfrac{1}{c^{2p}}\underset{2p}{g}_{00} + O\left(\dfrac{1}{c^{2p+2}}\right), \\ g_{0i} = \dfrac{1}{c^3}\underset{3}{g}_{0i} + \dfrac{1}{c^5}\underset{5}{g}_{0i} + \ldots + \dfrac{1}{c^{2p+1}}\underset{2p+1}{g}_{0i} + O\left(\dfrac{1}{c^{2p+3}}\right), \\ g_{ij} = -\delta_i^j + \dfrac{1}{c^2}\underset{2}{g}_{ij} + \dfrac{1}{c^4}\underset{4}{g}_{ij} + \ldots + \dfrac{1}{c^{2p}}\underset{2p}{g}_{ij} + O\left(\dfrac{1}{c^{2p+2}}\right). \end{cases}$$

Les équations du champ définissant un modèle d'univers du type fluide parfait sont, en coordonnées isothermes (²) :

$$(1.2)\qquad \frac{1}{2}\Box G^{\alpha\beta} - g^{\lambda\mu}\Gamma^{\gamma}_{\mu\gamma}\,\partial_\lambda G^{\alpha\beta} - g^{\lambda\mu}g^{\nu\rho}\Gamma^{\alpha}_{\lambda\nu}\Gamma^{\beta}_{\mu\rho}\sqrt{-g} + G^{\alpha\beta}\left(\frac{1}{2}g^{\lambda\mu}\Gamma^{\delta}_{\lambda\delta}\Gamma^{\gamma}_{\mu\gamma} + \frac{1}{4}\Gamma^{\lambda}_{\mu\nu}\,\partial_\lambda g^{\mu\nu}\right)$$
$$= \chi\sqrt{-g}\left[\rho u^\alpha u^\beta + \frac{p}{c^2}(u^\alpha u^\beta - g^{\alpha\beta})\right]$$

avec, pour ce système de coordonnées, $F^\beta = (1/\sqrt{-g})\,\partial_\alpha(\sqrt{-g}\,.\,g^{\alpha\beta}) = 0$ et le deuxième membre de (1.2) différent de zéro seulement dans un nombre fini ($s = 1, 2, \ldots, N$) de domaines connexes bornés des sections d'espace; on suppose les corps animés d'un mouvement de translation et leurs vitesses $v^i_s = \partial x^i_s/\partial t$ petites devant la vitesse de la lumière [d'après cette hypothèse on a $\partial_0 = (1/c)\,\partial^0_1$ avec $\partial^0_1 = \partial/\partial t$ du même ordre de grandeur que les ∂_i].

Ces hypothèses permettent le calcul des développements limités pour les deux membres de (1.2) et la résolution de ces équations par approximations; calculant dans chaque membre les termes d'ordre minimal en $1/c$ ($\chi = 8\pi G/c^2$) nous obtenons les équations du champ en première approximation :

$$(1.3)\qquad \Delta\left[\underset{2}{g}_{00} + \underset{2}{g}_{pp}\right] = 4\chi c^2 m,$$

$$(1.4)\qquad \Delta\underset{3}{g}_{0i} = -2\chi c^2 m v^i, \qquad \underset{2}{g}_{pp} = \underset{2}{g}_{11} + \underset{2}{g}_{22} + \underset{2}{g}_{33},$$

$$(1.5)\qquad \Delta\left[\delta_i^j\left(\underset{2}{g}_{00} - \underset{2}{g}_{pp}\right) + 2\underset{2}{g}_{ij}\right] = 0.$$

De (1.5) vient $\delta_i^j\left(\underset{2}{g}_{00} - \underset{2}{g}_{pp}\right) = -2\underset{2}{g}_{ij}$, d'où $\underset{2}{g}_{pp} = 3\underset{2}{g}_{00}$ et $\underset{2}{g}_{ij} = \delta_i^j\,\underset{2}{g}_{00}$; par (1.3) nous avons $\Delta\underset{2}{g}_{00} = 8\pi G m$, ce que exprime que la fonction

$U^{00} = \underset{2}{g}_{00}/2$ satisfait aux équations de Laplace Poisson; posons $m = \sum_{s=1}^{N} m_s$ et u_s la solution de $\Delta u_s = 4\pi G m_s$; alors $U^{00} = \sum_{s=1}^{N} u_s$ et de (1.4) résulte $\underset{3}{g}_{0i} = -4U^{0i}$ avec $U^{0i} = \sum_{s=1}^{N} u_s \cdot v_s^i$ et nous avons, en première approximation :

$$(1.6)\quad \begin{cases} g_{00} = 1 + \dfrac{2}{c^2} U^{00} + O\left(\dfrac{1}{c^4}\right), & g^{00} = 1 - \dfrac{2}{c^2} U^{00} + O\left(\dfrac{1}{c^4}\right), \\ g_{0i} = -\dfrac{4}{c^3} U^{0i} + O\left(\dfrac{1}{c^5}\right), & g^{0i} = -\dfrac{4}{c^3} U^{0i} + O\left(\dfrac{1}{c^5}\right), \\ g_{ij} = -\delta_i^j + \dfrac{2}{c^2} \delta_i^j U^{00} + O\left(\dfrac{1}{c^4}\right), & g^{ij} = -\delta_i^j - \dfrac{2}{c^2} \delta_i^j U^{00} + O\left(\dfrac{1}{c_4}\right). \end{cases}$$

2. Soit $R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ le tenseur de courbure de V_4 et considérons les quatre tenseurs projection d'espace relatifs à $\vec{u}$ (vecteur unitaire tangent à la ligne de temps) [3]

$$X(\vec{u}) : \quad X_{\alpha\lambda} = {}^\star R^\star_{\alpha\beta,\lambda\mu} u^\beta u^\mu, \qquad Y(\vec{u}) : \quad Y_{\alpha\lambda} = R_{\alpha\beta,\lambda\mu} u^\beta u^\mu,$$
$$Z(\vec{u}) : \quad Z_{\alpha\lambda} = -{}^\star R_{\alpha\beta,\lambda\mu} u^\beta u^\mu, \qquad Z'(\vec{u}) : \quad Z'_{\alpha\beta} = -R^\star_{\alpha\beta,\lambda\mu} u^\beta u^\mu.$$

Pour le repère naturel associé au vecteur $\vec{u}$ nous avons pour les expressions des tenseurs projection d'espace :

$$X_{ij} = -\frac{1}{4} g (u^0)^2 \delta_{i0kl} \delta_{j0rs} R^{kl,rs}, \qquad Y_{ij} = (u^0)^2 R_{i0,j0}.$$
$$Z_{ij} = -\frac{1}{2}\sqrt{-g}\,(u^0)^2 \delta_{i0lk} R^{lk}{}_{,j0}, \qquad Z'_{ij} = -\frac{1}{2}\sqrt{-g}\,(u^0)^2 \delta_{j0lk} R_{i0,}{}^{lk}.$$

3. Les expressions (1.6) permettent le calcul, en première approximation des tenseurs projection d'espace (pour chacun d'eux l'ensemble des termes d'ordre minimal en $1/c$) en fonction de U^{00} et U^{0i} :

$$(a)\quad \begin{cases} X_{ij} = -\dfrac{1}{4} \delta_{i0kl} \delta_{j0rs} \left[-1 + O\left(\dfrac{1}{c^2}\right)\right]\left[1 + O\left(\dfrac{1}{c^2}\right)\right] R^{kl,rs}, \\ X_{ij} = \dfrac{1}{4c^2} \delta_{i0kl} \delta_{j0rs} (\delta_l^s \partial_{kr} U^{00} + \delta_k^r \partial_{ls} U^{00} - \delta_k^s \partial_{lr} U^{00} - \delta_l^r \partial_{ks} U^{00}) + O\left(\dfrac{1}{c^4}\right); \end{cases}$$

$$(b)\quad \begin{cases} Y_{ij} = \left[1 + O\left(\dfrac{1}{c^2}\right)\right] R_{i0,j0}, \\ Y_{ij} = \dfrac{1}{c^2} \partial_{ij} U^{00} + O\left(\dfrac{1}{c_4}\right); \end{cases}$$

$$(c)\quad \begin{cases} Z_{ij} = -\dfrac{1}{2} \delta_{i0lk} \left[1 + O\left(\dfrac{1}{c^2}\right)\right]\left[1 + O\left(\dfrac{1}{c^2}\right)\right] R^{lk}{}_{,j0}, \\ Z_{ij} = -\dfrac{1}{2c^3} \delta_{i0lk} \left(-2\partial_{lj} U^{0k} + 2\partial_{kj} U^{0l} + \delta_j^l \underset{1}{\partial_{0k}} U^{00} - \delta_j^k \underset{1}{\partial_{0l}} U^{00}\right) + O\left(\dfrac{1}{c^5}\right); \end{cases}$$

$$(d)\quad \begin{cases} Z'_{ij} = -\dfrac{1}{2} \delta_{j0lk} \left[1 + O\left(\dfrac{1}{c^2}\right)\right]\left[1 + O\left(\dfrac{1}{c^2}\right)\right] R_{i0,}{}^{lk}, \\ Z'_{ij} = -\dfrac{1}{2c^3} \delta_{j0lk} \left(-2\partial_{il} U^{0k} + 2\partial_{ik} U^{0l} + \delta_i^l \underset{1}{\partial_{0k}} U^{00} - \delta_i^k \underset{1}{\partial_{0l}} U^{00}\right) + O\left(\dfrac{1}{c^5}\right). \end{cases}$$

4. Pour ces expressions nous avons, en dehors des masses

$$X_{ij} = -Y_{ij}, \qquad Z_{ij} = Z'_{ij}.$$

En effet, faisant la vérification pour X_{ij} et Y_{ij} nous avons, pour $i \neq j$ ($i = 3$, $j = 2$ par exemple)

$$X_{32} = -\frac{1}{c^2}\partial_{32}U^{00}, \qquad Y_{32} = \frac{1}{c^2}\partial_{32}U^{00}$$

et pour $i = j$ ($i = j = 2$ par exemple)

$$X_{22} = \frac{1}{c^2}(\partial_{11}U^{00} + \partial_{33}U^{00}), \qquad Y_{22} = \frac{1}{c^2}\partial_{22}U^{00}$$

mais, en dehors des masses, $\Delta U^{00} = 0$ et, alors, pour i et j quelconques $X_{ij} = -Y_{ij}$; faisant la vérification pour Z_{ij} et Z'_{ij} nous avons, pour $i = j$ ($i = 2$, $j = 2$),

$$Z_{22} = \frac{1}{c^3}(2\,\partial_{12}U^{03} - 2\,\partial_{32}U^{01}), \qquad Z'_{22} = \frac{1}{c_3}(2\,\partial_{21}U^{03} - 2\,\partial_{32}U^{01})$$

et pour $i \neq j$ ($i = 3$, $j = 2$ par exemple)

$$Z_{32} = \frac{1}{c^3}\left(2\,\partial_{22}U^{01} - 2\,\partial_{12}U^{02} - \partial_{\substack{01\\1}}U^{00}\right), \qquad Z'_{32} = \frac{1}{c^3}\left(2\,\partial_{31}U^{03} - 2\,\partial_{33}U^{01} + \partial_{\substack{01\\1}}U^{00}\right)$$

mais comme, en dehors des masses, $\Delta U^{0i} = 0$ et parce que

$$\frac{1}{c^3}\left(\partial_{\substack{0\\1}}U^{00} + \partial_1 U^{01} + \partial_2 U^{02} + \partial_3 U^{03}\right) = 0$$

dû à la condition $F^0 = \left(1/\sqrt{-g}\right)\partial_\alpha\left(g^{\alpha 0}\sqrt{-g}\right) = 0$ qui doit être vérifiée en première approximation, nous avons $Z_{ij} = Z'_{ij}$ pour i et j quelconques.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) α, β et tout indice grec : 0, 1, 2, 3. i, j et tout indice latin : 1, 2, 3.

(2) F. Hennequin, *Étude mathématique des approximations en relativité générale et en théorie unitaire de Jordan-Thiry*, Paris, 1956.

(3) L. Bel, *La radiation gravitationnelle* (*Thèse*, Paris, 1960).

RELATIVITÉ GÉNÉRALE. — *États de radiation pure en Relativité générale.* Note de (*) M. **Jean Hély**, transmise par M. Frans Van den Dungen.

On définit un état très général de radiation pure, au sens de A. Lichnerowicz, et l'on met en évidence une transformation qui réduit le tenseur métrique à son expression la plus simple.

1. *Théorème.* — Étant données quatre fonctions linéaires et homogènes I, J, K, L, des coordonnées x^1, x^2, x^3, x^4, dont les gradients définissent quatre vecteurs I_γ, J_γ, k_γ, l_γ, de composantes constantes telles que

$$I_\gamma I_\gamma = J_\gamma J_\gamma = k_\gamma k_\gamma = l_\gamma l_\gamma = (I_\gamma \text{ ou } J_\gamma)\,(k_\gamma \text{ ou } l_\gamma) = 0$$

$\left(\text{avec, par exemple : } I_\gamma I_\gamma \equiv \sum_\gamma I_\gamma I_\gamma\right)$, le tenseur de courbure du modèle d'univers de tenseur métrique

$$g_{\alpha\beta} = 1_{\alpha\beta} + l_\alpha u_\beta + u_\alpha l_\beta$$

(où $1_{\alpha\beta}$ représente la matrice-unité et u_α un vecteur de composantes :

$$a l_\alpha + \partial_\alpha b + (I_\alpha J - J_\alpha I) f_0,$$

avec

$$a = l_\gamma f_\gamma b + f_\gamma x^\gamma + F(I, J, L)\,;$$

b désignant une fonction quelconque des x^α, ou de I, J, K, L, et f_0, f_1, f_2, f_3, f_4 cinq fonctions de L) n'est autre que

$$R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = (l_\alpha \partial_\beta - l_\beta \partial_\alpha)(l_\lambda \partial_\mu - l_\mu \partial_\lambda)(F + I_\gamma J_\gamma f_0^2\, IJ)$$

et le tenseur de Ricci $g^{\alpha\mu} R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ peut en conséquence s'écrire

$$R_{\beta\lambda} = -2 (I_\alpha J_\alpha)\, l_\beta l_\lambda \frac{\partial^2}{\partial I\, \partial J}(F + I_\gamma J_\gamma f_0^2\, IJ).$$

Le dit modèle d'univers représente un état de radiation totale pure de vecteur fondamental l_α, au sens de A. Lichnerowicz, si $R_{\beta\lambda}$ n'est pas nul, un état de radiation gravitationnelle pure si $R_{\beta\lambda} = 0$, une variété euclidienne si

$$\frac{\partial^2 F}{\partial I^2}, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial J^2} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial I\, \partial J} + I_\gamma J_\gamma f_0^2\right)$$

sont nuls (auquel cas on peut, d'ailleurs, annuler $F + I_\gamma J_\gamma f_0^2\, IJ$ par un choix convenable des f_γ).

Il est en outre possible, par une certaine transformation des coordonnées, de simplifier l'expression du tenseur métrique du modèle considéré, sans en changer le type, de telle sorte que les six fonctions f_0, f_γ, b soient nulles.

2. Nous nous contenterons ici de démontrer ce dernier point, le reste étant affaire de calcul.

Pour cela, considérons deux systèmes de coordonnées x^α et x'^α, avec $\alpha = 1, 2, 3$ ou 4, et posons

$$\mathrm{I} = x^2 + ix^3, \qquad \mathrm{J} = x^2 - ix^3, \qquad \mathrm{K} = x^1 - ix^4, \qquad \mathrm{L} = x^1 + ix^4,$$
$$\mathrm{I}' = x'^2 + ix'^3, \qquad \mathrm{J}' = x'^2 - ix'^3, \qquad \mathrm{K}' = x'^1 - ix'^4, \qquad \mathrm{L}' = x'^1 + ix'^4.$$

Si $\varphi, \varphi_0, \varphi_1, \varphi_2, f$ désignent cinq fonctions de L, Φ une fonction de I′, J′, L′, b une fonction quelconque des x^α et $\varphi', \varphi'_1, \varphi'_2, f'$ les dérivées de $\varphi, \varphi_1, \varphi_2, f$ par rapport à L, la transformation

$$\mathrm{I}' = e^{-f}\mathrm{I} + \int \varphi_1\, d\mathrm{L}, \qquad \mathrm{J}' = e^{f}\mathrm{J} + \int \varphi_2\, d\mathrm{L}, \qquad \mathrm{L}' = \int e^{-\varphi}\, d\mathrm{L},$$
$$\mathrm{K}' = (2b + \mathrm{K})\, e^{\varphi} - \mathrm{I}\varphi_2\, e^{\varphi - f} - \mathrm{J}\varphi_1\, e^{\varphi + f} + \int \varphi_0\, d\mathrm{L}$$

entraîne

$$\begin{aligned}
[\mathrm{A}] \quad & [1_{\alpha\beta} + l'_\alpha(\Phi l'_\beta) + (\Phi l'_\alpha)\, l'_\beta]\, dx'^\alpha\, dx'^\beta \\
&= d\mathrm{I}'\, d\mathrm{J}' + d\mathrm{L}'\, d\mathrm{K}' + 2\,\Phi(d\mathrm{L}')^2 \\
&= [e^{-f}(d\mathrm{I} - \mathrm{I} f'\, d\mathrm{L}) + \varphi_1\, d\mathrm{L}]\,[e^{f}(d\mathrm{J} + \mathrm{J} f'\, d\mathrm{L}) + \varphi_2\, d\mathrm{L}] \\
&\quad + e^{-\varphi}\, d\mathrm{L}\,\{ \quad e^{\varphi}[2\, db + d\mathrm{K} + (2b + \mathrm{K})\,\varphi'\, d\mathrm{L}] \\
&\qquad\qquad - e^{\varphi - f}[\varphi_2\, d\mathrm{I} + (\varphi'_2 + \varphi_2\varphi' - \varphi_2 f')\, \mathrm{I}\, d\mathrm{L}] \\
&\qquad\qquad - e^{\varphi + f}[\varphi_1\, d\mathrm{J} + (\varphi'_1 + \varphi_1\varphi' + \varphi_1 f')\, \mathrm{J}\, d\mathrm{L}] + \varphi_0\, d\mathrm{L}\,\} + 2\,\Phi\, e^{-2\varphi}\, d\mathrm{L}^2 \\
&= d\mathrm{I}\, d\mathrm{J} + (d\mathrm{K} + 2\, db)\, d\mathrm{L} \\
&\quad + [\varphi_0\, e^{-\varphi} + \varphi_1\varphi_2 - \mathrm{IJ}\,(f')^2 + 2\,\Phi\, e^{-2\varphi} \\
&\quad + 2\, b\varphi' + \mathrm{K}\varphi' - \mathrm{I}(\varphi'_2 + \varphi_2\varphi')\, e^{-f} - \mathrm{J}(\varphi'_1 + \varphi_1\varphi')\, e^{f}]\, d\mathrm{L}^2 + (\mathrm{J}\, d\mathrm{I} - \mathrm{I}\, d\mathrm{J})\, f'\, d\mathrm{L} \\
&= (1_{\alpha\beta} + l_\alpha u_\beta + l_\beta u_\alpha)\, dx^\alpha\, dx^\beta,
\end{aligned}$$

avec

$$u_\alpha = a l_\alpha + \partial_\alpha b + (\mathrm{I}_\alpha \mathrm{J} - \mathrm{J}_\alpha \mathrm{I})\,\frac{f'}{2},$$

$$a = l_\gamma f_\gamma b + f_\gamma x^\gamma + \Phi\, e^{-2\varphi} - \mathrm{IJ}\left(\frac{f'}{2}\right)^2 \mathrm{I}_\gamma \mathrm{J}_\gamma,$$

$$2 f_\gamma = \frac{\varphi_0\, e^{-\varphi} + \varphi_1\varphi_2}{\mathrm{L}}\, l_\gamma + \varphi' k_\gamma - e^{-f}(\varphi'_2 + \varphi_2\varphi')\, \mathrm{I}_\gamma - e^{f}(\varphi'_1 + \varphi_1\varphi')\, \mathrm{J}_\gamma,$$

$$\mathrm{I}_\gamma \mathrm{J}_\gamma = l_\gamma k_\gamma = 2, \qquad l_\gamma f_\gamma = l_\gamma k_\gamma \frac{\varphi'}{2} = \varphi',$$

les f_γ étant fonction de L seulement, et Φ (I′, J′, L′) étant une fonction de I, J, L puisque I′, J′, L′ sont respectivement fonction de I et L, de J et L et de L.

Il en résulte que si $g_{\alpha\beta}$ est de la forme [A] dans le système x'^α, il possède, dans le système x^α, l'expression la plus générale donnée en 1 (avec $f_0 = f'/2$ et $\mathrm{F} = \Phi\, e^{-2\varphi} - \mathrm{I}_\gamma \mathrm{J}_\gamma f_0^2\, \mathrm{IJ}$), les six fonctions F, f_1, f_2, f_3, f_4, f_0 obtenues étant arbitraires comme $\Phi, \varphi, \varphi_0, \varphi_1, \varphi_2, f$ et la fonction b des x^α absolument quelconque. La dernière partie du théorème énoncé en découle par voie de réciprocité. Ainsi qu'on le vérifie aisément, le système de coordonnées x'^α est, d'autre part, isotherme.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le calcul des huit spineurs du second rang dont les composantes sont invariantes par rapport aux transformations du groupe de Lorentz général.* Note (*) de Mme **Judith Winogradzki**, présentée par M. Louis de Broglie.

On expose une méthode qui permet de déterminer les spineurs du second rang à composantes invariantes sans résoudre explicitement les équations d'invariance.

Les huit spineurs du second rang dont les composantes sont invariantes par rapport aux transformations du groupe de Lorentz général constituent la base d'un formalisme qui permet d'obtenir d'une manière immédiate des résultats que le formalisme spinoriel classique ne donne qu'au prix de longs calculs [1]. Aussi doit-on utiliser des spineurs à composantes invariantes dans presque toutes les applications du nouveau formalisme. Dans cette Note est exposée une méthode de calcul qui permet de déterminer ces spineurs d'une manière relativement rapide.

Dans un système de référence orthonormal ($g_{ik} = \delta_{ik}$) de l'Univers de Minkowski ($x^4 = ict$), la matrice de transformation spinorielle S satisfait à l'équation

$$(1a)\qquad a^l_k \gamma^k = \mathrm{S}^{-1}\gamma^l \mathrm{S}, \qquad \text{où} \quad a^l_k = \frac{\partial x^l}{\partial x'^k}, \qquad \frac{1}{2}(\gamma^i\gamma^k + \gamma^k\gamma^i) = \delta^{ik}.$$

Formons les équations adjointe, transposée et complexe conjuguée de l'équation (1a) [2] :

$$(1)\quad \begin{cases} (b) & a^l_k\left(\varepsilon_{(k)}\overset{+}{\gamma}{}^k\right) = \overset{+}{\mathrm{S}}\left(\varepsilon_{(l)}\overset{+}{\gamma}{}^l\right)\overset{+}{\mathrm{S}}{}^{-1} \qquad (\varepsilon_1=\varepsilon_2=\varepsilon_3=1,\ \varepsilon_4=-1). \\ (c) & a^l_k\tilde{\gamma}^k = \tilde{\mathrm{S}}\tilde{\gamma}^l\tilde{\mathrm{S}}^{-1} \\ (d) & a^l_k\left(\varepsilon_{(k)}\overset{*}{\gamma}{}^k\right) = \overset{*}{\mathrm{S}}{}^{-1}\left(\varepsilon_{(l)}\overset{*}{\gamma}{}^l\right)\overset{*}{\mathrm{S}} \end{cases}$$

(Ne pas sommer sur les indices entre parenthèses.) Posons

$$(2)\quad \begin{cases} (a) & \gamma^k = \mathrm{I}\gamma^k\mathrm{I}^{-1} = -\mathrm{I_U}\gamma^k\mathrm{I_U^{-1}}, \qquad \mathfrak{I} = \mathrm{I} \text{ ou } \mathrm{I_U}, \\ (b) & \varepsilon_{(k)}\overset{+}{\gamma}{}^k = \mathrm{A_T}\gamma^k\mathrm{A_T^{-1}} = -\mathrm{A_E}\gamma^k\mathrm{A_E^{-1}}, \qquad \mathfrak{A} = \mathrm{A_T} \text{ ou } \mathrm{A_E}, \\ (c) & \tilde{\gamma}^k = \mathrm{B}\gamma^k\mathrm{B}^{-1} = -\mathrm{B_U}\gamma^k\mathrm{B_U^{-1}}, \qquad \mathfrak{B} = \mathrm{B} \text{ ou } \mathrm{B_U}, \\ (d) & \varepsilon_{(k)}\overset{*}{\gamma}{}^k = \mathrm{C_T}\gamma^k\mathrm{C_T^{-1}} = -\mathrm{C_E}\gamma^k\mathrm{C_E^{-1}}, \qquad \mathfrak{C} = \mathrm{C_T} \text{ ou } \mathrm{C_E}. \end{cases}$$

(Les indices E, T et U indiquent les changements de signe.) Compte tenu des relations (2), les équations (1) s'écrivent

$$(3)\quad \begin{cases} (a) & a^l_k\gamma^k = (\mathfrak{I}^{-1}\mathrm{S}\mathfrak{I})^{-1}\gamma^l(\mathfrak{I}^{-1}\mathrm{S}\mathfrak{I}), \\ (b) & a^l_k\gamma^k = \left(\mathfrak{A}^{-1}\overset{+}{\mathrm{S}}{}^{-1}\mathfrak{A}\right)^{-1}\gamma^l\left(\mathfrak{A}^{-1}\overset{+}{\mathrm{S}}{}^{-1}\mathfrak{A}\right), \\ (c) & a^l_k\gamma^k = (\mathfrak{B}^{-1}\tilde{\mathrm{S}}^{-1}\mathfrak{B})^{-1}\gamma^l(\mathfrak{B}^{-1}\tilde{\mathrm{S}}^{-1}\mathfrak{B}), \\ (d) & a^l_k\gamma^k = \left(\mathfrak{C}^{-1}\overset{*}{\mathrm{S}}\mathfrak{C}\right)^{-1}\gamma^l\left(\mathfrak{C}^{-1}\overset{*}{\mathrm{S}}\mathfrak{C}\right). \end{cases}$$

Comparons ces quatre équations à l'équation (1 *a*). De l'égalité des membres droits il résulte, d'après le théorème de Pauli, que

$$(4)\qquad \begin{cases} (a) & S=\lambda\,\mathfrak{I}^{-1}S\,\mathfrak{I} \\ (b) & S=\alpha\,\mathfrak{A}^{-1}\overset{+}{S}{}^{-1}\mathfrak{A} \\ (c) & S=\beta\,\mathfrak{B}^{-1}\tilde{S}^{-1}\mathfrak{B} \\ (d) & S=\gamma\,\mathfrak{C}^{-1}\overset{*}{S}\,\mathfrak{C} \end{cases}$$

ou

$$(4')\qquad \begin{cases} (a) & \lambda S\quad \mathfrak{I}S^{-1}=\mathfrak{I}, \\ (b) & \alpha\overset{+}{S}{}^{-1}\mathfrak{A}S^{-1}=\mathfrak{A}, \\ (c) & \beta\tilde{S}^{-1}\mathfrak{B}S^{-1}=\mathfrak{B}. \\ (d) & \gamma\overset{*}{S}\quad \mathfrak{C}S^{-1}=\mathfrak{C}. \end{cases}$$

Puisque la matrice S est unimodulaire,

$$(5)\qquad \lambda^4=\alpha^4=\beta^4=\gamma^4=1.$$

Pour $S=\pm I$,

$$(6)\qquad \lambda=\alpha=\beta=\gamma=1.$$

Par raison de continuité, (6) est valable pour toutes les transformations de Lorentz propres orthochrones. Les équations (4') expriment donc l'invariance de huit spineurs du second rang dont elles indiquent les locovariances et les plexivariances ('), les valeurs numériques de ces spineurs étant données par les relations (2) :

$$(\mathrm{I})\qquad I^{\alpha}{}_{\beta},\quad (I_U)^{\alpha}{}_{\beta},\qquad (A_T)_{\dot\alpha\beta},\quad (A_E)_{\dot\alpha\beta},\qquad B_{\alpha\beta},\quad (B_U)_{\alpha\beta},\qquad (C_T)^{\dot\alpha}{}_{\beta},\quad (C_E)^{\dot\alpha}{}_{\beta}.$$

Restent à déterminer les flectovariances et les parités internes de ces spineurs. Pour cela il suffit de calculer λ, α, β et γ pour les retournements de l'espace et du temps. En vue de ce calcul, récrivons les équations (4') de manière à mettre en évidence des relations analogues aux relations (2) :

$$(4'')\qquad \begin{cases} (a) & \mathfrak{I}S\,\mathfrak{I}^{-1}=\lambda S, & (b) & \mathfrak{A}S\mathfrak{A}^{-1}=\alpha\overset{+}{S}{}^{-1}, \\ (c) & \mathfrak{B}S\mathfrak{B}^{-1}=\beta\tilde{S}^{-1}, & (d) & \mathfrak{C}S\mathfrak{C}^{-1}=\gamma\overset{*}{S}. \end{cases}$$

Pour le retournement de l'espace, $S=\pm k\gamma^4$ ($k=1$ ou i); les équations (4″) s'écrivent, compte tenu des relations (2),

$$(7)\qquad \begin{cases} (a)\begin{cases} \text{pour } \mathfrak{I}=I, & \lambda=1 \\ \text{pour } \mathfrak{I}=I_U, & \lambda=-1 \end{cases} & (b)\begin{cases} \text{pour } \mathfrak{A}=A_T, & \alpha=-1 \\ \text{pour } \mathfrak{A}=A_E, & \alpha=1 \end{cases} \\ (c)\begin{cases} \text{pour } \mathfrak{B}=B, & \beta=k^2 \\ \text{pour } \mathfrak{B}=B_U, & \beta=-k^2 \end{cases} & (d)\begin{cases} \text{pour } \mathfrak{C}=C_T, & \gamma=-k^2 \\ \text{pour } \mathfrak{C}=C_E, & \gamma=k^2 \end{cases} \end{cases}$$

Les huit spineurs (I) sont donc du type

$$(\mathrm{II})\qquad \underset{+}{I},\quad \underset{-}{I_U},\qquad \underset{-}{A_T},\quad \underset{+}{A_E},\qquad \underset{1+}{B}\equiv\underset{i-}{B},\quad \underset{1-}{B_U}\equiv\underset{i+}{B_U},\qquad \underset{1-}{C_T}\equiv\underset{i+}{C_T},\quad \underset{1+}{C_E}\equiv\underset{i-}{C_E}.$$

Pour le retournement du temps, $S = \pm l\gamma^1\gamma^2\gamma^3$ ($l = 1$ ou i); les équations (4″) s'écrivent, compte tenu des relations (2),

$$(8)\quad \begin{cases} (a)\begin{cases}\text{pour } \mathfrak{I} = \mathrm{I}, & \lambda = 1\\ \text{pour } \mathfrak{I} = \mathrm{I_U}, & \lambda = -1\end{cases} & (b)\begin{cases}\text{pour } \mathfrak{A} = \mathrm{A_T}, & \alpha = 1\\ \text{pour } \mathfrak{A} = \mathrm{A_E}, & \alpha = -1\end{cases}\\ (c)\begin{cases}\text{pour } \mathfrak{B} = \mathrm{B}, & \beta = l^2\\ \text{pour } \mathfrak{B} = \mathrm{B_U}, & \beta = -l^2\end{cases} & (d)\begin{cases}\text{pour } \mathfrak{C} = \mathrm{C_T}, & \gamma = l^2\\ \text{pour } \mathfrak{C} = \mathrm{C_E}, & \gamma = -l^2\end{cases}\end{cases}$$

Les huit spineurs (I) sont donc du type

$$\text{(III)}\qquad \overset{+}{\mathrm{I}},\quad \overset{-}{\mathrm{I}}_{\mathrm{U}},\qquad \overset{+}{\mathrm{A}}_{\mathrm{T}},\quad \overset{-}{\mathrm{A}}_{\mathrm{E}},\qquad \overset{1+}{\mathrm{B}} \equiv \overset{l-}{\mathrm{B}},\quad \overset{1-}{\mathrm{B}}_{\mathrm{U}} \equiv \overset{l+}{\mathrm{B}}_{\mathrm{U}},\qquad \overset{1+}{\mathrm{C}}_{\mathrm{T}} \equiv \overset{l-}{\mathrm{C}}_{\mathrm{T}},\quad \overset{1-}{\mathrm{C}}_{\mathrm{E}} \equiv \overset{l+}{\mathrm{C}}_{\mathrm{E}}.$$

Ainsi se trouvent complètement déterminés huit spineurs du second rang dont les composantes sont invariantes par rapport aux transformations du groupe de Lorentz général.

Comme le produit de deux spineurs à composantes invariantes est encore un spineur à composantes invariantes, on peut calculer ces huit spineurs à partir de trois d'entre eux. La relation la plus utile résulte des propriétés du spineur $\mathrm{I_U}$ (opérateur de parité) : les variances des deux spineurs $\mathfrak{I}$, $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$ ou $\mathfrak{C}$ ne se distinguent que par les parités internes qui sont opposées.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) Ce formalisme est exposé dans J. WINOGRADZKI, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

(2) Les équations (*b*) et (*d*) s'obtiennent en tenant compte de la relation $\overset{*}{a}{}^i_k = \varepsilon_{(i)}\,\varepsilon_{(k)}\,a^i_k$ qui résulte de $\overset{*}{x}{}^i = \varepsilon_{(i)}\,x^i$.

(3) Pour la terminologie et les notations utilisées à partir d'ici, *cf.* par exemple (1).

(*Institut Henri Poincaré, Paris.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME THÉORIQUE. — *Sur la condition de Lorentz.* Note (*) de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

La condition de Lorentz établit une relation entre le potentiel scalaire et les composantes du potentiel-vecteur. Elle se trouve sous des expressions diverses en Relativité restreinte et en Électromagnétisme théorique. J'ai l'intention de montrer que ces expressions sont équivalentes, dans les cas fréquents et importants où les effets de relativité sont négligés.

Dans la conception de Lorentz, qui est celle du vide et des charges, en repos ou en mouvement, soient V le potentiel scalaire, $\vec{A}$ le potentiel-vecteur. J'adopte le système d'unités M. K. S. A. rationalisé. Dans un espace improprement euclidien, de signature (+ — — —), le quadrivecteur potentiel électromagnétique [1] est défini, soit par ses composantes contravariantes $\varphi^\mu(-V, -c\vec{A})$, soit par ses composantes covariantes $\dot{\varphi}_\mu(-V, c\vec{A})$. La condition de Lorentz exprime que sa divergence d'espace-temps est nulle :

$$\partial_\mu \varphi^\mu = 0, \tag{1}$$

soit

$$\operatorname{div}\vec{A} + \frac{1}{c^2}\frac{\partial V}{\partial t} = 0 \tag{2}$$

ou

$$\operatorname{div}\vec{A} + \mu_0\varepsilon_0\frac{\partial V}{\partial t} = 0. \tag{3}$$

Si maintenant nous considérons une substance caractérisée par les grandeurs μ et ε, nous adopterons, à la place de (3) la relation

$$\operatorname{div}\vec{A} + \mu\varepsilon\frac{\partial V}{\partial t} = 0. \tag{4}$$

Cette relation est satisfaite par les expressions suivantes :

$$V = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{q\left(t - \frac{r}{v}\right)}{r}, \tag{5}$$

$$d\vec{A} = \frac{\mu}{4\pi}\frac{I\left(t - \frac{r}{v}\right)}{r}\,d\vec{l} \qquad \left(v = \frac{1}{\sqrt{\mu\varepsilon}}\right) \qquad [2], [3]. \tag{6}$$

Or, nous ne sommes pas assurés de la covariance de (4) dans une transformation de Lorentz, ε et μ satisfaisant à une relation compliquée. Toutefois, nous pourrons accepter l'équation (4) si les effets de relativité sont négligeables; c'est le cas des substances au repos, ou animées de vitesses faibles par rapport à celle de la lumière, et de courants d'intensités habituelles, dont la vitesse électronique est inférieure au millimètre par

seconde. Je considère en outre un milieu non chargé. La densité de charge électrique satisfait à la relation

$$(7) \qquad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\sigma}{\varepsilon}\rho = 0,$$

dont la solution s'écrit

$$(8) \qquad \rho = \rho_0(x, y, z)\, e^{-\frac{t}{\theta}},$$

avec $\theta = \varepsilon/\sigma$. On sait que, pour de nombreux conducteurs, θ est très petit : $1{,}5.10^{-19}$ s pour le cuivre, 2.10^{-12} s pour l'eau de mer, avec $\sigma = 4$ mhos/m. En outre, si nous supposons le régime sinusoïdal établi, nous aurons, d'après (7) :

$$(9) \qquad \left(\frac{\sigma}{\varepsilon} + i\omega\right)\rho_0\, e^{i\omega t} = 0, \qquad \rho_0 = 0$$

Dans ces conditions, les équations de Maxwell s'écrivent

$$(10) \qquad \overrightarrow{\mathrm{rot}}\, \vec{\mathcal{H}} = \left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial t} + \sigma\right)\vec{\mathrm{E}},$$

$$(11) \qquad \overrightarrow{\mathrm{rot}}\, \vec{\mathrm{E}} = -\mu\frac{\partial \vec{\mathcal{H}}}{\partial t},$$

$$(12) \qquad \mathrm{div}\, \vec{\mathrm{E}} = 0,$$

$$(13) \qquad \mathrm{div}\, \vec{\mathcal{H}} = 0,$$

de sorte que, pour passer du cas $\sigma = 0$ au cas de σ fini, nous devons remplacer l'opérateur $\varepsilon\,(\partial/\partial t)$ par $\varepsilon\,(\partial/\partial t) + \sigma$, et écrire, à la place de (4):

$$(14) \qquad \mathrm{div}\, \vec{\mathrm{A}} + \mu\varepsilon\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial t} + \mu\sigma\mathrm{V} = 0 \quad ([4]), ([5]).$$

On tire de (14) des conséquences importantes. Partant de (10) et des relations

$$(15) \qquad \vec{\mathcal{B}} = \mu\, \vec{\mathcal{H}} = \overrightarrow{\mathrm{rot}}\, \vec{\mathrm{A}},$$

$$(16) \qquad \vec{\mathrm{E}} = -\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, \mathrm{V} - \frac{\partial \vec{\mathrm{A}}}{\partial t},$$

on obtient, en tenant compte de (14) :

$$(17) \qquad \Delta \mathrm{V} - \mu\varepsilon\frac{\partial^2 \mathrm{V}}{\partial t^2} - \mu\sigma\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial t} = 0,$$

$$(18) \qquad \Delta \vec{\mathrm{A}} - \mu\varepsilon\frac{\partial^2 \vec{\mathrm{A}}}{\partial t^2} - \mu\sigma\frac{\partial \vec{\mathrm{A}}}{\partial t} = 0,$$

qui deviennent, en régime sinusoïdal,

$$(19) \qquad \Delta \mathrm{V} + k^2\mathrm{V} = 0,$$

$$(20) \qquad \Delta \vec{\mathrm{A}} + k^2\vec{\mathrm{A}} = 0,$$

avec

(21) $$k=\sqrt{\mu\varepsilon\omega^2-i\mu\sigma\omega} \qquad [\mathcal{R}(k)>0,\ \mathcal{J}(k)<0],$$

ce qui justifie l'usage de potentiels de Hertz, de fonctions de Bromwich, ou de fonctions dyadiques de Green en e^{-ikr}/r, fait par de nombreux auteurs.

Nous pouvons appliquer la relation (14) à la détermination du rayonnement d'un doublet électrique ou d'un doublet magnétique, dont nous déterminons facilement le potentiel-vecteur. Nous trouvons facilement l'expression vectorielle des champs sous la forme :

1° pour le doublet électrique, avec $\vec{M}_0 = \vec{I}_0\, l$:

(22) $$\vec{E} = -\frac{i}{4\pi\omega\varepsilon'}\,\overrightarrow{\text{rot rot}}\left(\vec{M}_0\frac{e^{-ikr}}{r}\right),$$

(23) $$\vec{\mathcal{H}} = \frac{1}{4\pi}\,\overrightarrow{\text{rot}}\left(\vec{M}_0\frac{e^{-ikr}}{r}\right);$$

2° pour le doublet magnétique, avec $M_0 = SI_0$, $\vec{M}_0$ dirigé suivant l'axe :

(24) $$\vec{E} = -\frac{i\omega\mu}{4\pi}\,\overrightarrow{\text{rot}}\left(\vec{M}_0\frac{e^{-ikr}}{r}\right),$$

(25) $$\vec{\mathcal{H}} = \frac{1}{4\pi}\,\overrightarrow{\text{rot rot}}\left(\vec{M}_0\frac{e^{-ikr}}{r}\right);$$

dans (22) ε est remplacé par $\varepsilon' = \varepsilon - i(\sigma/\omega)$, conséquence de (10)-(13), ce qui conduit, pour l'expression du potentiel scalaire d'une charge $q_0 e^{i\omega t}$, à

(26) $$V = \frac{q_0}{4\pi\varepsilon'}\,\frac{e^{i\omega t-ikr}}{r}.$$

Notons que nous avons ici deux charges en présence, cas différent de celui d'une seule charge et d'une source (6).

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) M.-A. TONNELAT, *Les principes de la théorie électromagnétique et de la relativité*, Masson, Paris, 1959, relations (IX-10), p. 201, et (IX-14), p. 202.

(2) M. JOUGUET, *Le champ électromagnétique*, coll. A. Colin, 1935, p. 143-146; *Traité d'Électricité théorique*, III, Gauthier-Villars, Paris, 1960, p. 51-57.

(3) G. BRUHAT et G. GOUDET, *Électricité*, Masson, Paris, 7e éd., 1959, p. 661-668.

(4) J. A. STRATTON, *Electromagnetic theory*, Mc Graw Hill, 1re éd., 1941, p. 27, relation (27).

(5) J. SLATER et N. FRANK, *Electromagnetism*, Mc Graw Hill, 1947, p. 88.

(6) É. DURAND, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1862; *Essai sur une théorie classique de la création et de l'annihilation des charges électriques*, Gauthier-Villars, Paris, 1957.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Étude au premier ordre d'un système optique formé de quatre lentilles quadrupolaires électrostatiques.* Note (*) de M. **Daniel Dhuicq**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans notre recherche de systèmes de quatre lentilles quadrupolaires équivalents à des systèmes stigmatiques au premier ordre ([1]), nous étudions ici plus généralement les propriétés optiques d'un tel système, indépendamment de toute condition de stigmatisme, mais dans le but de trouver, finalement, un ensemble de valeurs des paramètres pour lequel le système soit équivalent à un système de révolution.

1. Description du système. — Le système est formé de quatre lentilles (*fig.* 1), de même longueur efficace l (modèle rectangulaire) et possède un plan de symétrie géométrique et électrique P. l est prise pour unité de longueur. Les valeurs numériques sont : $\lambda = 0{,}4$; $\theta = 0{,}27$, avec $l = 10$ mm et le rayon du cercle de gorge, $a = 2$ mm.

Les paramètres électriques, x_1 et x_2 sont reliés à l, a, et à la tension appliquée aux électrodes Φ_1 ou Φ_2 (la tension d'accélération des particules étant Φ_0), de deux façons différentes selon le mode d'excitation des électrodes. Pour les calculs, si l'on suppose l'excitation symétrique, le paramètre x est donné par la formule habituelle.

$$x = \frac{l}{a}\sqrt{\frac{\Phi}{\Phi_0}}. \qquad (1)$$

Mais pour les expériences, on a utilisé une excitation dissymétrique négative : au lieu d'avoir sur les électrodes les potentiels $+\Phi$ et $-\Phi$ on a 0 et -2Φ; dans ce cas :

$$x = \frac{l}{a}\sqrt{\frac{\dfrac{\Phi}{\Phi_0}}{1-\dfrac{\Phi}{\Phi_0}}}. \qquad (2)$$

2. Étude expérimentale. — Le système est utilisé comme lentille de projection dans un microscope électronique dont l'objectif possède la symétrie de révolution. Les tensions $-2\Phi_1$ et $-2\Phi_2$ sont appliquées aux quadrupôles en prélevant une partie de la haute tension d'accélération sur des chaînes de résistances. Pour déterminer les éléments cardinaux du système dans les deux plans de sections principales (xz) et (yz) en fonction des tensions appliquées (c'est-à-dire en fonction de x_1 et x_2), on mesure les positions des foyers images par rapport à la face terminale « efficace » du système, soit p_x/l et p_y/l (en valeurs réduites), et d'autre part les distances focales f_x/l et f_y/l, en faisant varier x_1 et x_2. On aboutit à deux réseaux doubles de courbes $p_{x,y}/l = \text{Cte}$ et $f_{x,y}/l = \text{Cte}$ dans le plan (x_1, x_2). Sur ces deux graphiques, on peut tracer les courbes $p_x/l = p_y/l$ et $f_x/l = f_y/l$; leurs points d'intersection, s'ils existent, correspondent à un

fonctionnement stigmatique du système pour tous les points conjugués de l'axe OZ, vu sa symétrie par rapport au plan P.

2.1. *Position des foyers.* — On mesure sur l'écran fluorescent, les dimensions de la projection d'un petit diaphragme circulaire muni d'une grille irrégulière, situé à une distance connue de la sortie du système, les centres

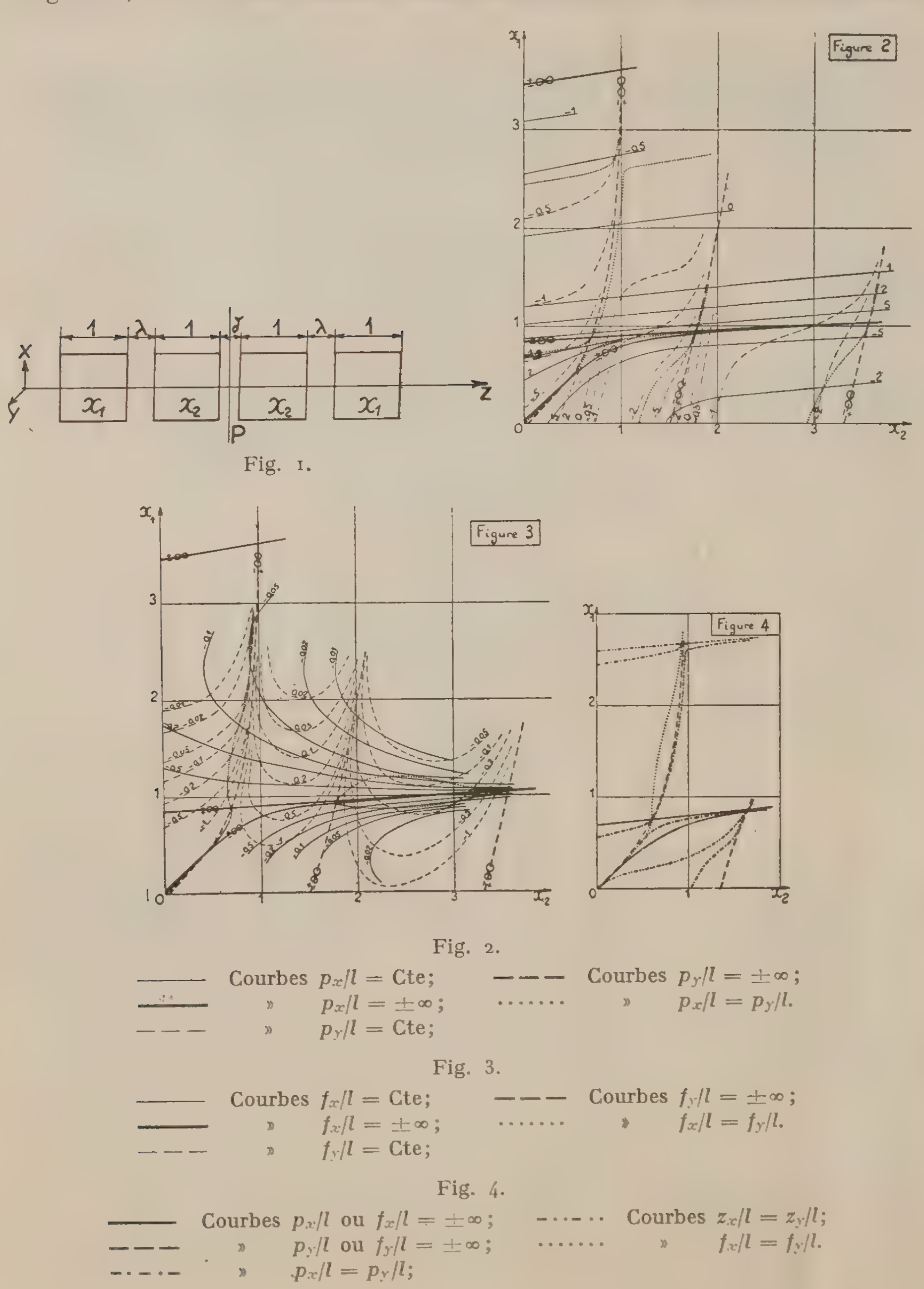


Fig. 1.

Fig. 2.

——— Courbes $p_x/l = \text{Cte}$; — — — Courbes $p_y/l = \pm\infty$;
━━━ » $p_x/l = \pm\infty$; ······· » $p_x/l = p_y/l$.
— — — » $p_y/l = \text{Cte}$;

Fig. 3.

——— Courbes $f_x/l = \text{Cte}$; — — — Courbes $f_y/l = \pm\infty$;
━━━ » $f_x/l = \pm\infty$; ······· » $f_x/l = f_y/l$.
— — — » $f_y/l = \text{Cte}$;

Fig. 4.

——— Courbes p_x/l ou $f_x/l = \pm\infty$; -·-·-·· Courbes $z_x/l = z_y/l$;
— — — » p_y/l ou $f_y/l = \pm\infty$; ······· » $f_x/l = f_y/l$.
-·-·- » $p_x/l = p_y/l$;

de projection étant pratiquement les foyers images F'_x et F'_y. L'aspect des irrégularités dans l'ombre renseigne sur le sens de p/l.

2.2. *Mesure des distances focales.* — La valeur des distances focales est déduite de la mesure des grandissements observés pour de petits objets de grandeur connue : réplique de réseau optique et grains de latex. Comme le grandissement de l'objectif est en principe fonction de la position des foyers, la distance focale f/l est fonction du grandissement total G et de p/l (au 2e degré). En fait, on a utilisé une formule approchée de la forme

$$\frac{f}{l} = -\frac{k}{G}, \tag{3}$$

où $k = \text{Cte} > 0$, dépendant des caractéristiques du microscope. L'erreur due à l'emploi de (3) est négligeable devant les autres erreurs pour $|p/l| \leq 0{,}1$: dans ce cas l'erreur restante est de l'ordre de $\Delta |f/l| / |f/l| \leq 0{,}1$ Pour $0{,}1 < |p/l| \leq 1$, on a $\Delta |f/l| / |f/l| \leq 0{,}2$.

3. Calculs. — Le principe des calculs a été indiqué [1], mais ici $\lambda \neq 0$. On obtient les expressions de $l/f_{x,y}$, $z_{x,y}/l$ (où $z \doteq$ position du plan principal objet par rapport à la face d'entrée « efficace » du système : $z = f\text{-}p$), qui sont fonctions de x_1, x_2, $\text{tg}\,x_1$, $\text{th}\,x_1$, $\text{tg}\,x_2$ et $\text{th}\,x_2$. Les calculs ont été effectués avec une machine IBM 650. On a pu alors en déduire les valeurs théoriques de $p_{x,y}/l$ et tracer les graphiques correspondants.

4. Résultats. — Les graphiques expérimentaux sont donnés sur les figure 2 et 3. La figure 4 est le graphique théorique où l'on n'a représenté que les courbes $p_{x,y}/l$ ou $f_{x,y}/l = \pm\infty$ et $f_x/l = f_y/l$, $z_x/l = z_y/l$, $p_x/l = p_y/l$.

L'écart entre valeurs théoriques et expérimentales, peut s'expliquer par les erreurs expérimentales, mais aussi par l'emploi du modèle rectangulaire dans les calculs, qui ne tient pas compte de l'interaction des champs entre deux lentilles successives. Il n'existe qu'un seul point de fonctionnement stigmatique qui est caractérisé par les valeurs suivantes :

Grandeurs expérimentales.	Grandeurs théoriques.	Grandeurs expérimentales.	Grandeurs théoriques.
$x_1 = 2{,}70$	$x_1 = 2{,}67$	$\frac{f}{l} = -0{,}047$	$\frac{f}{l} = -0{,}05$
$x_2 = 0{,}93$	$x_2 = 0{,}925$	$(G \simeq 13\,000)$	$\frac{z}{l} = 0{,}38$
$\frac{p}{l} = -0{,}43$	$\frac{p}{l} = -0{,}43$		

Pour ce point, le système de très forte convergence, a son foyer immergé ; il peut servir de lentille de projection, mais non d'objectif.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) D. Dhuicq et A. Septier, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2031.

(*Laboratoire d'Électronique et de Radioélectricité,*
33, *avenue du Général-Leclerc, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

DIFFRACTION DES ÉLECTRONS. — *Calcul de la fonction d'interférence des diagrammes Debye-Scherrer fournis par de très petits cristaux homoatomiques de forme cubique, cristallisant dans le système CFC.* Note (*) de M. **Paul Larroque**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Le calcul est fait, par application de la formule de Debye, pour des cristaux comprenant de 14 à 1 099 atomes.

Germer et White [1], James [2] et Morozumi et Ritter [3] ont successivement publié une méthode de calcul des intensités des diagrammes Debye-Scherrer obtenus pour de très petits édifices cubiques homoatomiques cristallisant respectivement dans les systèmes CFC, CS et CC.

Le but de cet article est d'appliquer la méthode de Morozumi et Ritter aux cristaux CFC afin d'apporter une réponse précise à un problème que Germer et White n'avaient traité qu'au prix d'une certaine approximation.

L'idée essentielle de ce genre de calcul est d'abandonner la notion de plans réticulaires, à vrai dire imprécise pour un cristal dont la dimension moyenne est égale à quelques fois l'arête a de la maille élémentaire et d'étudier directement les interférences entre les ondes diffractées par les divers atomes du réseau, c'est-à-dire de considérer le cristal comme une grosse molécule qui se présenterait successivement au faisceau incident sous toutes les orientations possibles [4].

Dans ces conditions, la fonction d'interférence est représentée par le deuxième facteur de l'intensité moyenne diffractée, elle-même donnée par la formule de Debye, qui s'écrit ici :

$$I = f^2 \sum_j \frac{\sin a_j x}{a_j x};$$

f, facteur de diffusion atomique;
$a_j = r_j/a$;
r_j, distance entre deux atomes quelconques du réseau;
$x = 4\pi a \sin\theta/\lambda$;
θ, angle de diffraction;
λ, longueur d'onde du faisceau,

La fonction à étudier peut s'écrire

$$G = \sum_j A_j \frac{\sin a_j x}{a_j x},$$

A_j étant la fréquence de répétition de r_j dans l'édifice considéré (y compris la distance nulle d'un atome avec lui-même).

Une première difficulté consiste en la détermination des A_j autrement que par un dénombrement direct sur un modèle, procédé qui s'avère rapide-

ment inadéquat pour les cristaux d'arête supérieure à 2 a [5]. On est donc amené à établir des formules de récurrence reliant les A_j aux composantes X, Y, Z de r_j et à l'arête n a du cristal (tableau I).

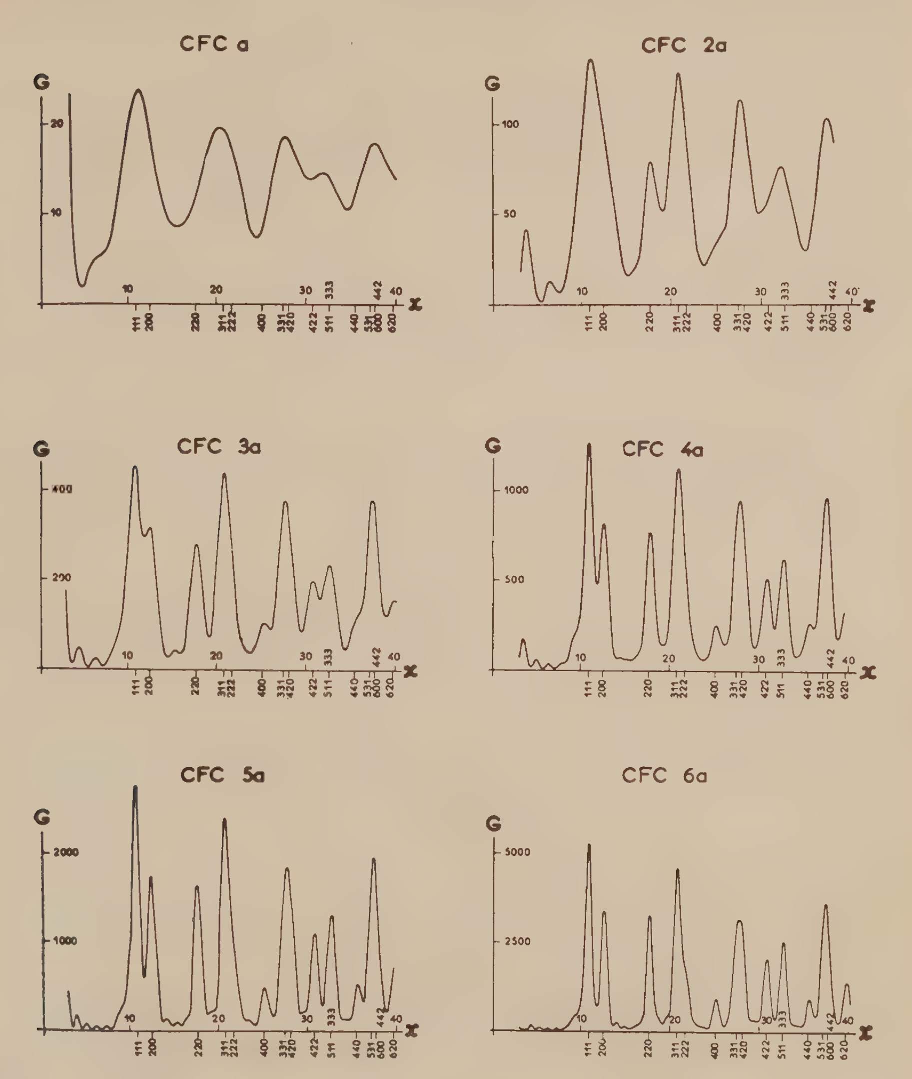
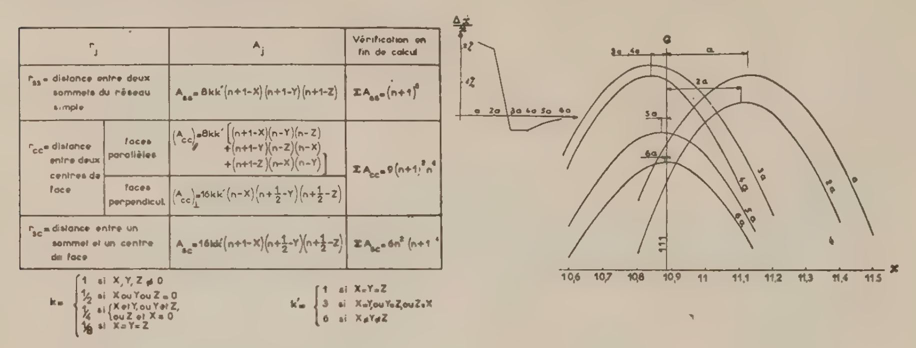


Fig. 1. — Fonction d'interférence calculée pour des cubes à faces centrées d'arêtes a, ..., 6 a contenant respectivement 14, 63, 172, 365, 666 et 1 099 atomes.

La deuxième difficulté est ensuite le calcul de la somme de la série. Celui-ci n'est abordable que par la mise en œuvre d'un calculateur électronique. Nous avons utilisé l'ensemble IBM-650 de l'Institut de Calcul numérique de la Faculté des Sciences de Toulouse. La figure 1 represente les résultats obtenus avec des cubes d'arêtes a, 2 a, 3 a, 4 a, 5 a, 6 a.

L'examen des courbes appelle les remarques suivantes :

1° Les anneaux « naissent » bien en gros à l'endroit prévu par la relation de Bragg. Une étude locale précise du premier maximum montre cependant des fluctuations de position diminuant en valeur absolue à mesure que l'édifice grossit (*fig.* 2).



r_j		A_j	Vérification en fin de calcul
r_{ss} = distance entre deux sommets du réseau simple		$A_{ss} = 8kk'(n+1-X)(n+1-Y)(n+1-Z)$	$\Sigma A_{ss} = (n+1)^6$
r_{cc} = distance entre deux centres de face	faces parallèles	$(A_{cc})_{/\!/} = 8kk'[(n+1-X)(n-Y)(n-Z) + (n+1-Y)(n-Z)(n-X) + (n+1-Z)(n-X)(n-Y)]$	$\Sigma A_{cc} = 9(n+1)^2 n^4$
	faces perpendicul.	$(A_{cc})_{\perp} = 16kk'(n-X)(n+\frac{1}{2}-Y)(n+\frac{1}{2}-Z)$	
r_{sc} = distance entre un sommet et un centre de face		$A_{sc} = 16kk'(n+1-X)(n+\frac{1}{2}-Y)(n+\frac{1}{2}-Z)$	$\Sigma A_{sc} = 6n^2(n+1)^4$

$$k = \begin{cases} 1 & \text{si } X, Y, Z \neq 0 \\ 1/2 & \text{si } X \text{ ou } Y \text{ ou } Z = 0 \\ 1/4 & \text{si } \begin{cases} X \text{ et } Y, \text{ ou } Y \text{ et } Z, \\ \text{ou } Z \text{ et } X = 0 \end{cases} \\ 1/8 & \text{si } X = Y = Z \end{cases} \qquad k' = \begin{cases} 1 & \text{si } X = Y = Z \\ 3 & \text{si } X = Y, \text{ ou } Y = Z, \text{ ou } Z = X \\ 6 & \text{si } X \neq Y \neq Z \end{cases}$$

TABLEAU I. — *Calcul des* A_j.

Fig. 2.

Fig. 2. — Étude locale de la position du premier maximum de la fonction d'interférence de cristaux cubiques du système CFC (aucune attention ne doit être prêtée à la position des courbes en ordonnées). *En haut, à gauche*, les écarts relatifs $\Delta x/x$ ont été représentés en fonction de la dimension des cristaux.

2° La largeur des pics au demi-maximum est bien constante, résultat en accord avec les observations expérimentales antérieures ([6]).

3° Pour un *anneau* donné, le contraste est de plus en plus net à mesure que l'édifice grossit.

4° Pour un *diagramme* donné, le contraste des anneaux extérieurs peut paraître en désaccord avec les résultats expérimentaux. Il ne faut pourtant pas oublier que la fonction représentée n'est qu'*un* facteur de l'intensité.

(*) Séance du 24 octobre 1960.

(1) L. H. GERMER et A. H. WHITE, *Phys. Rev.*, 60, 1941, p. 447.

(2) R. W. JAMES, *The optical principles of the diffraction of X-Rays*, London, Bell and Sons, 1954, p. 526.

(3) C. MOROZUMI et H. L. RITTER, *Acta crystal.*, 6, 1953, p. 588.

(4) A. GUINIER, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1956, p. 428.

(5) L. LAFOURCADE, *Thèse*, Toulouse, 1952.

(6) *Ex* : la distance $\sqrt{26}/2.\ a$ est réalisée 40 896 fois dans un cristal CFC cubique d'arête 6 *a*.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Système à contre-réaction équivalent à un circuit électrique comportant une ligne.* Note (*) de M. **Stefan Wegrzyn**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur étudie la stabilité d'un circuit électrique comportant une ligne en déterminant le système à contre-réaction équivalent et en appliquant alors les critères connus de la théorie des asservissements.

Considérons le schéma de la figure 1 qui représente un système électrique comportant une ligne de transport d'énergie : Z_1 est l'impédance interne de la source, Z_2 celle de la charge, r, g, c et l sont les paramètres caractéristiques de la ligne et L sa longueur.

Les régimes transitoires des tensions ou des courants dans un tel système sont définis par la relation générale

$$(1) \qquad F(p, X) = E(p)\, A \frac{e^{-\gamma X} + N e^{-\gamma(2L - X)}}{(1 - MN e^{-2\gamma L})}$$

dans laquelle

X est la position d'un point sur la ligne;
F (p, X) est la transformée de la tension ou du courant;
$\gamma = \sqrt{(r + pl)(g + pc)}$, le coefficient de transmission de la ligne;
$Z_c = \sqrt{(r + pl)/(g + pc)}$, l'impédance caractéristique de la ligne;
A, M, N des coefficients définis de la manière suivante :

Dans le cas d'une tension :

$$A = \frac{Z_c}{Z_c + Z_1}, \qquad M = \frac{Z_1 - Z_c}{Z_c + Z_1}, \qquad N = \frac{Z_2 - Z_c}{Z_c + Z_2}.$$

Dans le cas d'un courant :

$$A = \frac{1}{Z_c + Z_1}, \qquad M = \frac{Z_c - Z_1}{Z_c + Z_1}, \qquad N = \frac{Z_c - Z_2}{Z_c + Z_2}.$$

M et N sont les coefficients de réflexion.

A l'extrémité de la ligne où $X = L$, les régimes transitoires sont définis par la relation

$$(2) \qquad F(p, L) = E(p)\, A \frac{(1 + N)\, e^{-\gamma L}}{1 - MN e^{-2\gamma L}}.$$

Cette relation montre que le circuit électrique considéré est équivalent au système à contre-réaction dont le schéma-bloc est représenté sur la figure 2, l'expression de la transmittance d'un tel système étant exactement la même que celle déduite de la relation (2).

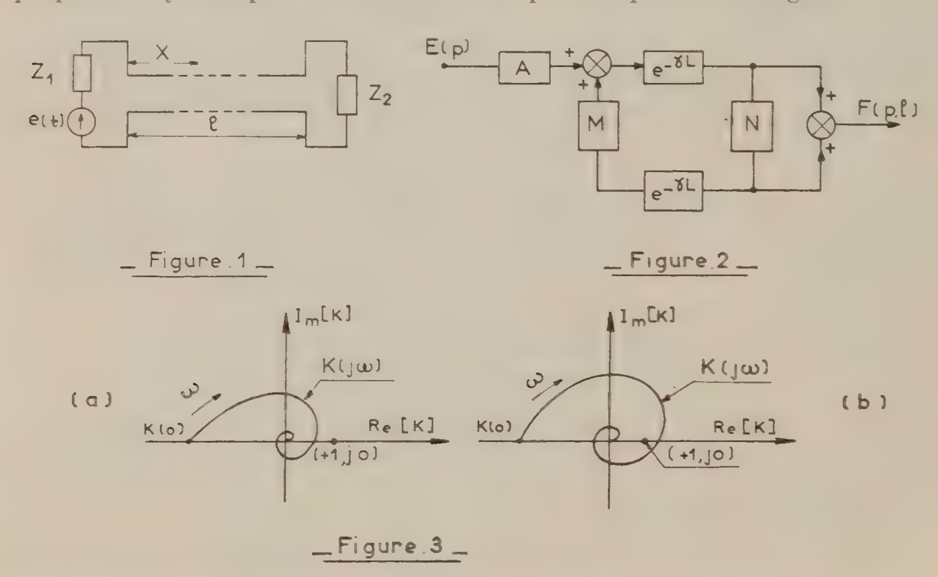
En conséquence, l'analyse de la stabilité du circuit électrique peut se

ramener à l'étude de la stabilité du système à contre-réaction équivalent dont la transmittance en boucle ouverte, s'écrit

$$K(p) = MNe^{-2\gamma L}.$$

L'utilisation d'un des critères de stabilité de la théorie des asservissements, le critère de Nyquist par exemple, devient possible. Ce critère appliqué au système à contre-réaction de la figure 2 conduit alors à la condition suivante de stabilité :

Le point $(1, j0)$ du plan K pris au sens de Riemann, doit être situé en dehors du lieu de Nyquist de la fonction $K = MNe^{-2\gamma L}$ qui caractérise les propriétés dynamiques du circuit électrique comportant la ligne.



— Figure 1 —

— Figure 2 —

— Figure 3 —

Les figures 3 représentent le lieu de Nyquist de la fonction $K = MNe^{-2\gamma L}$, la figure *a* correspond à un système stable, la figure *b* à un système instable.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

([1]) S. WEGRZYN, *Les diagrammes d'espace appliqués aux régimes transitoires dans les lignes électriques* (*Thèse de Doctorat*, Université de Toulouse, 1960).

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle de l'E.N.S.E.E.H., 2, rue des Écoles, Toulouse.*)

SPECTROSCOPIE. — *Sur un modèle à sphères rigides dans la théorie du déplacement et de l'élargissement par chocs des raies spectrales. Sphères rigides attractives et répulsives.* Note (*) de MM. **Frédéric Schuller** et **Boris Vodar**, présentée par M. Jean Lecomte.

Extension d'un calcul précédent aux potentiels répulsifs. On obtient un terme proportionnel à la masse réduite et qui pourrait expliquer les déplacements vers le bleu, observés avec des perturbateurs légers.

La précédente Note ([1]) concerne le calcul du déplacement et l'élargissement d'une raie spectrale, dus aux chocs avec des atomes perturbateurs en utilisant un modèle à sphères rigides. Nous avons appliqué une méthode de perturbation à la fonction d'onde du mouvement relatif des deux atomes entrant en collision. Nous pourrions ensuite constater que les résultats obtenus pour un potentiel attractif $-b/r^6$ coïncident avec ceux que fournit la théorie classique de Weisskopf-Lindholm, lorsque dans celle-ci on tient compte du rayon fini des atomes, ce qui permet de distinguer entre chocs centraux et non centraux. Il est facile de généraliser ce résultat en incorporant dans le potentiel d'interaction un terme répulsif de la forme a/r^{12}. On obtient ainsi, pour le déplacement, une contribution opposée quant au signe à celle donnée par le potentiel attractif. On constate cependant que cette contribution reste faible pour les chocs non centraux et ne peut dépasser, pour les chocs centraux, 50 % du déplacement vers le rouge, de sorte qu'on n'explique pas ainsi le déplacement vers le bleu, observé aux pressions modérées dans le cas de certains mélanges ([2]), ([4]). On distinguera ce déplacement « initial » du renversement du sens de déplacement observé parfois aux plus hautes pressions. Ce dernier phénomène est probablement du ressort de la théorie dite statistique et peut être, dans une certaine mesure, expliqué par l'intervention des forces répulsives dans le cadre de cette théorie ([3]). Le déplacement initial par contre doit correspondre à la théorie de chocs, car il se produit dans un domaine de densités modérées où les chocs binaires sont prépondérants.

Les résultats obtenus dans ([1]) peuvent être complétés par des termes quantiques, qui résultant d'une meilleure approximation de la fonction d'onde (3) dans ([1]). Mais ces termes ont le caractère d'une correction faible, voire négligeable, pour les potentiels $-b/r^6$ et a/r^{12}. Il en est tout à fait autrement pour un potentiel à court rayon d'action possédant une forte pente, pour lequel les termes quantiques deviennent importants. Une forme mathématique appropriée, pour décrire un tel potentiel, est la suivante :

(1) $$V^* = \frac{a e^{[illegible]}}{x^2}, \qquad \text{où} \quad x = r - \sigma.$$

Ici L mesure le rayon d'action du potentiel. En effectuant le calcul de perturbation développé dans [1], on obtient l'expression suivante pour la contribution D^* de ce potentiel au déplacement :

$$(2)\qquad D^* = \pi n 4\pi^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\lambda^2}{\lambda^2 - L^2}\right)^{\frac{5}{2}}\left(\frac{\lambda}{L}\right)^{2}\frac{1}{L^{3}}(\hat{a} - a),$$

où la grandeur $\lambda = h/(2mkT)^{\frac{1}{2}}$ est une valeur moyenne de la longueur d'onde de de Broglie associée au mouvement des deux atomes. Par ailleurs, les notations sont les mêmes que dans [1], en particulier l'accent circonflexe indique l'état excité.

Nous ajoutons le potentiel V^* donné par la formule (1) au potentiel attractif $-b/r^6$ considéré précédemment [1], et nous introduisons la distance x_0 pour laquelle le potentiel total s'annule. Celle-ci vérifie pour l'état excité la relation $\hat{b}/\sigma^6 = \hat{a}\,e^{-x_0^2/L^2}/x_0^2$ car comme on le verra plus loin $x_0 \ll \sigma$. En supposant que x_0 est le même pour les deux états (cette restriction complète celle faite précédemment $\hat{\sigma} = \sigma$), nous pouvons écrire $\hat{a} - a = (b/\sigma^6)x_0^2\,e^{x_0^2/L^2}$.

En introduisant ce résultat dans l'expression (2) de D^*, et en y ajoutant la contribution des forces attractives, nous obtenons le déplacement suivant pour les chocs centraux :

$$(3)\qquad D = \pi n\frac{b}{\sigma}\left\{-\frac{2}{5} - \pi^{\frac{1}{2}}\left[\frac{1}{1-\left(\frac{L}{\lambda}\right)^2}\right]^{\frac{5}{2}}\frac{\lambda}{\sigma}\,\frac{\lambda}{L}\left(\frac{2x_0}{L}\right)^{2} e^{\left(\frac{x_0}{L}\right)^2}\right\}.$$

Il s'y ajoute le déplacement dû aux chocs non centraux tel qu'il a été calculé dans [1] car dans ce cas le potentiel répulsif peut être négligé :

$$(4)\qquad D_{nc} = -\pi n\frac{\pi}{4}\,\frac{b}{\sigma}.$$

Nous appliquons les formules (3) et (4) au cas de Rb perturbé par He, pour lequel on observe un déplacement vers le bleu avec D (exp) $= +\,0{,}222\ \mathrm{cm^{-1}.Am^{-1}}$ [2]. La formule (3) contient deux paramètres x_0 et L, qui caractérisent le potentiel répulsif, et sur lesquels on ne possède pas de données expérimentales directes. Il paraît cependant raisonnable d'identifier x_0 et L, qui mesurent tous deux la portée du potentiel répulsif. Nous obtenons alors pour ce cas particulier : L = 0,14 Å = 1,28 λ. Cette valeur de L est un exemple du fait général résultant de la forme même de la relation (3), à savoir qu'un potentiel répulsif tel que (1) peut donner une contribution importante, lorsque son rayon d'action reste du même ordre que la longueur d'onde de de Broglie λ du mouvement relatif du couple de particules. Par ailleurs, cette contribution est proportionnelle à λ^2, c'est-à-dire à l'inverse de la masse réduite du couple. Ceci explique le fait bien établi que les déplacements vers le

bleu se produisent exclusivement avec les perturbateurs légers. Ainsi, il semble que l'interprétation proposée rend bien compte de l'allure des phénomènes dans le domaine où elle est applicable, c'est-à-dire principalement dans le cas des mélanges des atomes alcalins avec des gaz rares, pour lesquels, comme on sait, les forces attractives seules ne peuvent expliquer un déplacement vers le bleu.

(*) Séance du 24 octobre 1960.

(1) F. SCHULLER et B. VODAR, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1877.

(2) J. ROBIN, *Thèse*, Paris (*J. Rech. C. N. R. S.*, n° 47, 1958, p. 89).

(3) R. BERGEON, *Thèse*, Paris (*J. Rech. C. N. R. S.*, n° 44, 1958, p. 171).

(4) S. Y. CH'EN, *Rev. Mod. Phys.*, 29, 1957, p. 54.

(*Laboratoire des Hautes Pressions du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

EFFET RAMAN. — *Sur les polarisabilités dérivées du groupement* CN *et les liaisons* π *carbone-métal dans certains complexes cyanés tétraédriques.* Note de M. **Robert Gaufrès**, présentée par M. Jean Lecomte.

Des mesures relatives d'intensité opérées dans les spectres Raman des solutions de Zn (CN) K_2, Cd $(CN)_4K_2$, Hg $(CN)_4K_2$ et Cu (CN) K_3, sur les raies correspondant aux vibrations de valence du groupement CN ont montré que l'hypothèse de Wolkenstein n'était pas vérifiée. Les variations relatives d'intensité sont expliquées par l'existence de liaisons π carbone-métal.

Dans la région des 2100 cm^{-1}, les spectres Raman des ions $Zn(CN)_4^{2-}$, $Cd(CN)_4^{2-}$ et $Hg(CN)_4^{2-}$, en solution aqueuse, présentent une bande unique, partiellement polarisée, qui est considérée comme la superposition des fréquences ν_2 (type A_1, $\rho = 0$) et ν_8 (type F_2, $\rho = 6/7$). Pour l'anion $Cu(CN)_4^{3-}$, les fréquences ν_2 et ν_8 sont séparées ([1]), ([2]). On peut donc, pour le dernier, mesurer directement le rapport des intensités de ν_2 et de ν_8 tandis que, pour les premiers, ce rapport peut être atteint en mesurant le facteur de dépolarisation de la bande unique. Ce sont ces mesures qui ont été faites à l'aide d'un montage qui sera décrit ultérieurement ([3]). Les résultats sont les suivants :

	$Zn(CN)_4^{2-}$.	$Cd(CN)_4^{2-}$.	$Hg(CN)_4^{2-}$.	$Cu(CN)_4^{3-}$.
$\frac{I(\nu_2)}{I(\nu_8)}$	2,10	1,77	1,11	0,66

Ces mesures avaient été entreprises dans le but de vérifier l'hypothèse de Wolkenstein ([4]). Selon cette théorie, les coefficients du tenseur dérivé de polarisabilité d'une molécule peuvent être calculés à partir de grandeurs caractéristiques des liaisons (polarisabilités et polarisabilités dérivées des liaisons), transférables d'une molécule à l'autre. Le cas qui nous occupe est particulièrement simple. Les modes ν_2 et ν_8 sont des couplages différents de la vibration de valence du radical CN :

$$\mathrm{M\,\overset{\leftarrow}{C}.\vec{N}.} \qquad\qquad \mathrm{M\,\vec{C}.\vec{N}.}$$

ν_2 et ν_8 $\qquad\qquad$ ν_1 et ν_7

Au cours de ces vibrations, les distances CN et MC varient et le calcul des coefficients du tenseur dérivé doit tenir compte du taux de variation de polarisabilité des deux liaisons en fonction de la distance interatomique. En fait, dans les vibrations ν_1 et ν_7, de type A_1 et F_2 également, seule la distance MC varie; or, les raies correspondantes sont d'une intensité négligeable devant celle de ν_2 et ν_8, ce qui permet, selon le point de vue de Wolkenstein, de ne pas tenir compte des variations de polarisabilité des liaisons MC devant celles des liaisons CN dans l'expression des intensités de ν_2 et ν_8. Appelant alors $e_{\parallel}$ le taux de variation de la polarisabilité longi-

tudinale du groupement CN, en fonction de la distance CN, et $e_\perp$ le taux de variation de la polarisabilité dans une direction normale à l'axe de la liaison, avec les mêmes conditions, le calcul montre que

$$I(\nu_2) = k \times 80(e_{\parallel} + 2e_\perp)^2,$$
$$I(\nu_8) = k \times 208(e_{\parallel} - e_\perp)^2.$$

De la mesure du rapport des intensités, on peut donc déduire le rapport $R = e_\perp/e_{\parallel}$. En fait, l'équation étant du second degré, il apparaît une indétermination qui a pu être levée. Les résultats sont les suivants :

	$Zn(CN)_4^{2-}$.	$Cd(CN)_4^{2-}$.	$Hg(CN)_4^{2-}$.	$Cu(CN)_4^{3-}$.
$R = \dfrac{e_\perp}{e_{\parallel}}$ ……………	0,31	0,27	0,19	0,09
	9,9	22	−9,0	−3,4

Les valeurs retenues sont celles de la première ligne, qui seules constituent un ensemble cohérent. Selon l'hypothèse de Wolkenstein, le rapport R devrait se conserver d'un complexe à l'autre. On voit qu'il n'en est rien, alors que les conditions paraissaient ici idéales : on n'a considéré que des vibrations de valence, les fréquences des raies étudiées sont comprises, pour les trois premiers anions, entre 2146 et 2152 cm^{-1} (2), enfin le groupement CN a le même environnement dans les quatre anions.

Pour interpréter les variations du rapport R, on peut invoquer l'établissement de liaisons π carbone-métal, comme cela a été fait pour les variations de fréquences (2). L'existence de ces liaisons semble suffisamment démontrée (5), (6), (7), (8). Dans le cas des cyanures complexes, il y a résonance entre les deux structures M—C≡N↔M=C=N. Au cours des vibrations ν_2 et ν_8, le poids respectif des deux structures varie, la deuxième étant favorisée par l'étirement de la liaison CN et la compression de MC. Ce changement de structures susciterait de grandes variations de polarisabilité de l'ensemble MCN, qui expliqueraient les fortes intensités Raman des bandes ν_2 et ν_8. On peut remarquer que les vibrations ν_1 et ν_7 ne peuvent provoquer de telles modifications structurales.

De plus, le changement de structure au cours de la vibration est d'autant plus important que les liaisons π ont tendance à s'établir; cette tendance s'accroît pour les métaux d'un même groupe et pour des composés analogues, lorsque la masse de l'atome central augmente et, dans une même période, pour des composés isoélectroniques, lorsque le numéro atomique diminue; on voit que le rapport R diminue lorsque la tendance à la formation de liaisons π augmente.

Ce point de vue se trouve confirmé par les mesures suivantes : le rapport R a été déterminé dans l'acétonitrile, par la mesure de ρ de la vibration de valence de CN, et dans l'anion SCN^-. Alors que, dans le premier, le type des liaisons ne saurait varier au cours de la vibration, le second représente un exemple parfait de résonance entre les structures $^-$S—C≡N↔S=C=N$^-$.

Le rapport R a été trouvé de 0,35 dans CH_3—CN ($\rho = 0,11$) et de 0,022 dans SCN^- ($\rho = 0,47$). Ces valeurs se situent correctement de part et d'autre de la série des cyanures complexes étudiée.

Enfin, des mesures relatives d'intensité entre les différents spectres montrent que c'est essentiellement la variation de $e_{\parallel}$ qui est responsable de celle de R.

(1) Les notations des différentes vibrations sont celles de J. P. Mathieu, *J. inorg. and nuclear chemistry*, 8, 1958, p. 33.

(2) J. P. Mathieu et H. Poulet, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2315.

(3) A paraître au *Journal de Chimie physique*.

(4) M. B. Wolkenstein, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 32, 1941, p. 185.

(5) J. Chatt et A. A. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 3061.

(6) J. Chatt et R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 273 et 4301.

(7) R. S. Nyholm et L. N. Short, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2670.

(8) W. Hieler, R. Nast et J. G. Floss, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 283, 1956, p. 188.

(*Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Mise en évidence expérimentale de la double réfraction des rayons X.* Note (*) de M. **André Authier**, présentée par M. Jean Wyart.

On utilise la transmission anormale des rayons X pour mettre en évidence l'existence à l'intérieur du cristal de plusieurs champs d'onde.

On sait que lorsqu'une onde plane monochromatique frappe un cristal parfait sous un angle d'incidence voisin de l'angle de Bragg quatre groupes de deux ondes inséparables prennent naissance à l'intérieur du cristal. Le nombre de ces champs d'onde est réduit à deux si la direction de polarisation est parallèle ou perpendiculaire au plan d'incidence. Ils constituent des solutions particulières de l'équation de propagation déduite des équations de Maxwell. Le choix de ces solutions est déterminé par les conditions aux limites sur la face d'entrée du cristal. On les obtient en pratique par une construction géométrique, analogue à la construction d'Huyghens, sur la surface de dispersion décrite par von Laue ([1]). Une importante différence par rapport à l'optique est l'existence de *deux* solutions pour chaque direction de polarisation. Différents auteurs ont montré théoriquement que les vecteurs de Poynting relatifs aux différents champs d'onde sont normaux aux nappes correspondantes de la surface de dispersion ([2]), ([3]), ([4]).

La théorie dynamique est construite en supposant une extension latérale infinie de l'onde plane incidente. Dans ce cas on peut penser que, pour chaque direction de polarisation, les deux champs d'onde interfèrent et que le vecteur de Poynting total, qui détermine le trajet de l'énergie, est la somme des deux vecteurs de Poynting et d'un terme de couplage. Il en est tout autrement si l'onde incidente est sphérique ou si une fente fine limite à l'entrée du cristal les dimensions latérales de l'onde plane; le principe d'Huyghens permet de ramener ce cas à celui de l'onde sphérique. G. Borrmann ([5]) a prévu que, dans ce cas, les quatre champs d'onde doivent suivre dans le cristal des chemins indépendants et a donné le nom de *quadruple réfraction* à ce phénomène. N. Kato ([6]) en a fait la démonstration théorique. A la sortie du cristal, les huit ondes prennent dans tous les cas leur individualité.

Notre but était de mettre en évidence expérimentalement cette réfraction multiple. Les quatre champs d'onde se divisent en deux groupes, chaque groupe comportant les deux types de polarisation. La séparation angulaire entre les composantes d'un même groupe est bien inférieure au pouvoir de résolution dont nous disposons, qui est de l'ordre de 0,05 s et nous avons simplement mis en évidence la *double réfraction* (*fig.* 1). L'angle 2α entre les trajets des deux champs d'onde dans le cristal est,

en fonction de l'angle d'incidence :

$$\text{(1)} \qquad \operatorname{tg}\alpha = \frac{\eta_1}{\sqrt{1-\eta_1^2}} \operatorname{tg}\theta_B.$$

Fig. 1.

Fig. 2.

où θ_B est l'angle de Bragg et η_1 est proportionnel à l'écart $\Delta\theta$ entre l'angle d'incidence et l'angle de Bragg. Le phénomène de double réfraction crée une amplification énorme : à un écart $\Delta\theta$ de quelques dizièmes de seconde correspond un angle 2α de plusieurs degrés. Pour voir la séparation entre les faisceaux, il fallait par suite disposer d'un faisceau incident dont la divergence n'excédât pas 0,05 s. Pour obtenir un tel faisceau, nous avons utilisé le même phénomène, mais en sens inverse. Le montage est décrit

sur la figure 2 : le faisceau issu du foyer F du tube, de dimension 0,02 × 8 mm², illumine un premier cristal C_1 de silicium, sans dislocation, d'épaisseur 2,78 mm, et pour lequel la largeur à mi-hauteur du domaine d'interférence est de 1 s environ. Le rayonnement utilisé est $M_0K\alpha$. Les rayons ayant subi le phénomène d'interférence sont étalés à la sortie du cristal dans un faisceau de 1 mm de hauteur, chaque rayon correspondant à un angle d'incidence déterminé. Une fente f de 0,05 mm placée dans ce faisceau permet d'isoler un pinceau dont la divergence est de 0,05 s. Pour avoir le maximum d'intensité il faut placer la fente au milieu du faisceau. Si l'on incline la fente, l'angle d'incidence des rayons traversant la fente varie tout le long de celle-ci. Dans les conditions de l'expérience, l'angle d'incidence sur le deuxième cristal varie de 0,3 à 1 s et les traces des pinceaux sur la photographie décrivent l'équation (1). Le pinceau issu de f tombe sur un deuxième cristal parfait de silicium C_2, de 0,90 mm d'épaisseur. Des calculs d'intensité nous ont montré que l'angle optimal entre les deux cristaux devait être 0,5 s. Le plan réflecteur est dans chaque cas (220).

Pour éliminer l'influence du polychromatisme de la source, il faut que le premier cristal soit équidistant du foyer et de la fente : on établit ainsi une corrélation entre l'angle d'incidence et la longueur d'onde, et les rayons isolés par la fente suivent des trajets analogues.

Pour réaliser cette expérience, il nous a fallu améliorer considérablement la stabilité mécanique et l'isolement thermique de notre double spectrographe de façon à maintenir la stabilité angulaire de 0,05 s pendant une pose de l'ordre de 6 h.

Nous avons calculé théoriquement l'intensité par unité de longueur $I_2^i(y_2)$ des quatre faisceaux ($i = 1, \ldots, 4$) à l'extérieur du cristal en fonction de l'intensité $I_1^{h_1}(y_1)$ à la sortie du premier cristal :

$$(2) \qquad I_2^i(y_2) = I_1^{h_1}(y_1)\,\frac{|D_i^{(d)}|^2}{|D_1^{h_1,d)}|^2}\,\frac{d_1}{d_1 \pm \left[\dfrac{1+\eta_1^2}{1+\eta_2^2}\right]^{\frac{3}{2}} d_2},$$

où $|D_1^{h_1(d)}|$ et $|D_i^{(d)}|$ sont les amplitudes de l'induction électrique avant et après le deuxième cristal, d_1 et d_2 les épaisseurs des deux cristaux; le signe supérieur dans le dénominateur correspond au champ 1 et l'autre au champ 2. Les intensités mesurées sur la photographie sont en bon accord avec les intensités calculées.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) M. von Laue, *Röntgenstrahl-Interferenzen*, 1960.
(2) N. Kato, *Acta Crys.*, 11, 1958, p. 885.
(3) P. P. Ewald, *Acta Crys.*, 11, 1958, p. 888.
(4) E. H. Wagner, *Z. Physik*, 146, 1959, p. 127.
(5) G. Borrmann, *Naturwiss.*, 3, 1955, p. 67.
(6) N. Kato, *Acta Crys.* (sous presse).

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Courbes d'excitation et sections efficaces des réactions* Li (*t*, *n*) *de* 100 *à* 300 keV. Note (*) de M. **Raymond Seltz** et Mme **Denise Magnac-Valette**, transmise par M. Louis de Broglie.

A l'aide de notre accélérateur de 300 kV (¹), nous avons déterminé les rendements des réactions Li (*t*, *n*) à basse énergie entre 100 et 300 keV. Jusqu'alors, le point le plus bas était celui de Crews à 250 kV. La variation de la section efficace de ^{6}Li (*t*, *n*) est monotone, tandis que ^{7}Li (*t*, *n*) présente une résonance à 240 keV.

La courbe de rendement en neutrons des réactions Li (*t*, *n*) a été mesurée entre 0,25 et 2,10 MeV par Crews (²) à l'aide d'un compteur proportionnel au trifluorure de bore. Nous avons utilisé la même méthode pour prolonger cette courbe au-dessous de 250 keV jusqu'à 100 keV. Nos mesures sont des

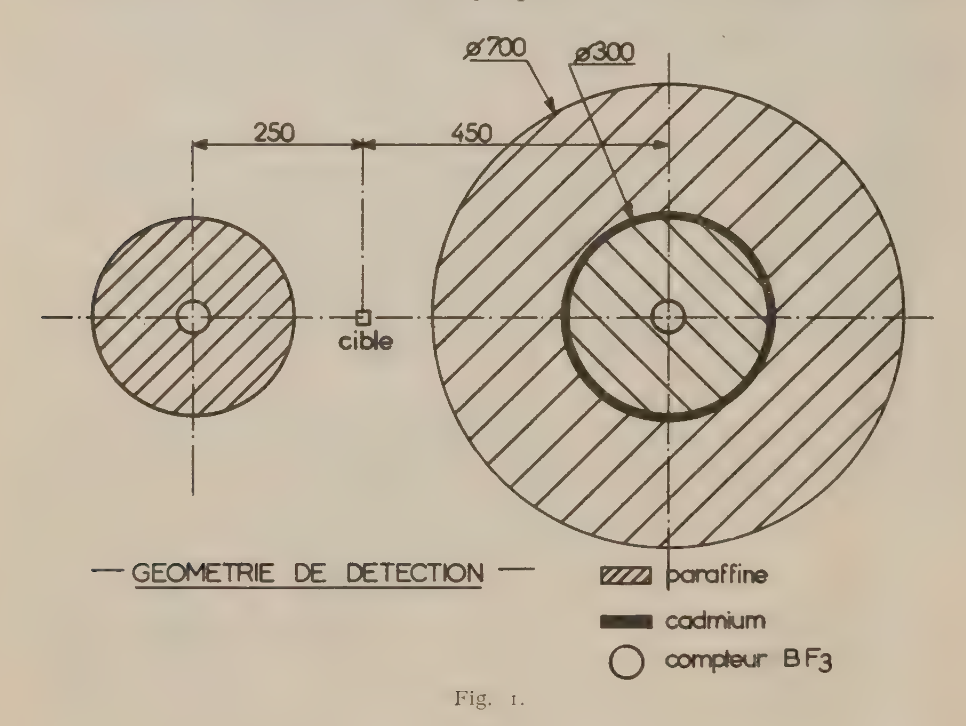


Fig. 1.

mesures relatives. Notre courbe est rapportée au point donné par Crews à 300 keV.

Le compteur utilisé est un tube L. C. T. type 42 NE 40/5, placé dans un cylindre de paraffine de 60 cm de long et de 15 cm de rayon (*fig.* 1). L'axe du compteur est parallèle à la direction du faisceau, le centre du volume utile du tube est au niveau de la cible et à 25 cm de celle-ci. Nous avons déduit du flux mesuré, le flux des neutrons parasites produits au voisinage de l'aimant analyseur. Ce flux est détecté dans un deuxième

compteur identique au premier, et qui, grâce à un blindage de cadmium de 2 mm d'épaisseur, ne peut compter les neutrons issus de la cible.

Nous avons mesuré la contamination due aux supports des cibles (or et cuivre) et nous l'avons trouvée négligeable, ce qui paraît normal à ces énergies.

Les réactions possibles sur le ^{7}Li sont les suivantes :

(*a*) $^{7}_{3}\mathrm{Li} + ^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow ^{9}_{4}\mathrm{Be} + ^{1}_{0}n + 10{,}435\ \mathrm{MeV},$

(*b*) $^{7}_{3}\mathrm{Li} + ^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow ^{9}_{4}\mathrm{Be}^{+} + ^{1}_{0}n, \qquad ^{9}_{4}\mathrm{Be}^{+} \rightarrow ^{1}_{0}n + 2\,^{4}_{2}\mathrm{He},$

(*c*) $^{7}_{3}\mathrm{Li} + ^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow ^{6}_{2}\mathrm{He}^{+} + ^{4}_{2}\mathrm{He}, \qquad ^{6}_{2}\mathrm{He}^{+} \rightarrow 2\,^{1}_{0}n + ^{4}_{2}\mathrm{He}.$

Les réactions (*b*) et (*c*) aboutissent donc à la réaction globale :

$$^{7}_{3}\mathrm{Li} + ^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow 2\,^{1}_{0}n + 2\,^{4}_{2}\mathrm{He} + 8{,}862\ \mathrm{MeV}.$$

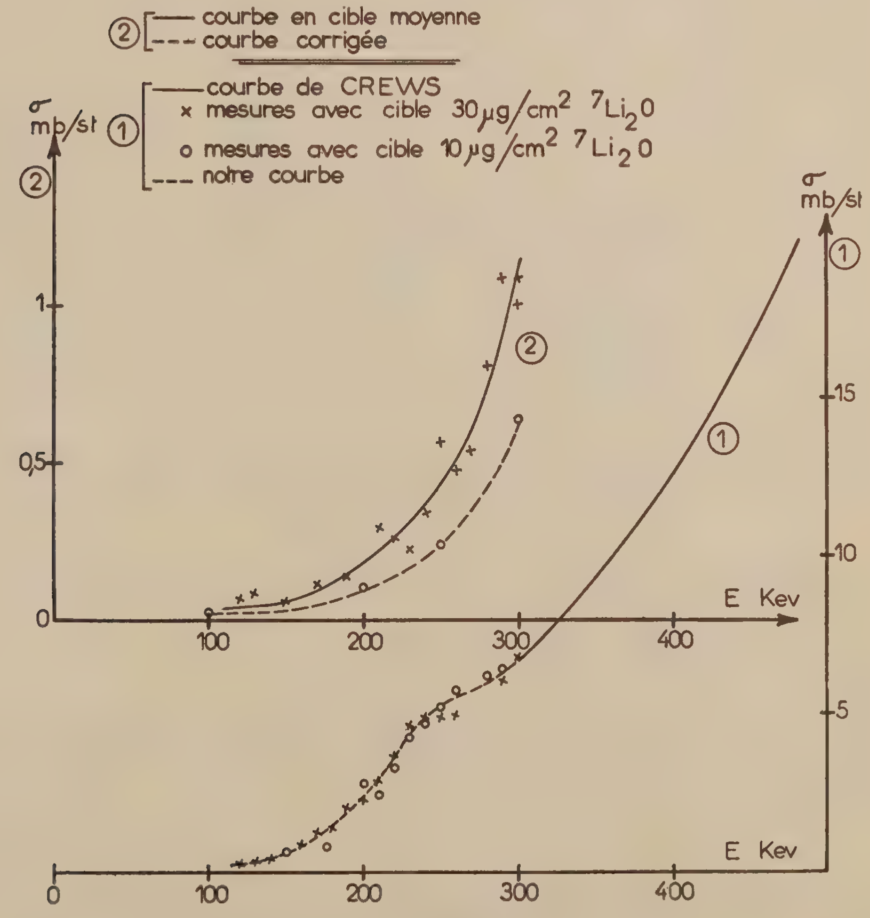


Fig. 2. — Rendement des réactions Li (*t*, *n*).
Courbe 1 : Cible de ^{7}Li isotopique.
Courbe 2 : Cible de ^{6}Li isotopique.

L'énergie maximale des neutrons est de l'ordre de 9,5 MeV. Ces neutrons sont comptés avec une bonne efficacité. Le spectre des neutrons de la première réaction n'est pas connu ([3]). A très basse énergie, il semble ([4]) que la réaction (*c*) a une section efficace plus importante que la réaction (*b*). Ceci est confirmé par nos propres mesures de distributions angulaires des particules α de la réaction (*c*) ([5]).

Nous avons utilisé deux cibles minces d'épaisseur 30 μg/cm^2 (Li_2O sur or) et 10 μg/cm^2 (Li_2O sur Au). Les résultats après normalisation à 300 keV sont représentés sur la figure 2. Les deux cibles donnent un changement de signe de la dérivée seconde à 240 keV environ. Il semble qu'il existe en cet endroit une résonance correspondant à un niveau de ${}^{10}_{4}Be$ à 17,41 MeV, dont nous avions déjà quelques indications ([4]).

Le ${}^6Li$ peut donner lieu aux réactions suivantes :

$${}^6_3Li + {}^3_1H \rightarrow {}^8_4Be + {}^1_0n + 16,115 \text{ MeV} \quad ({}^8_4Be \text{ excité ou non}),$$
$${}^6_3Li + {}^3_1H \rightarrow {}^4_2He + {}^5_2He + 15,158 \text{ MeV} \quad ({}^5_2He^+ \rightarrow {}^1_0n + {}^4_7He).$$

A basse énergie, ces deux réactions sont en compétition ([4]), ([5]). La cible utilisée est de 190 μg/cm^2 sur support de cuivre. C'est une cible d'épaisseur moyenne ($\sim$ 100 keV). Nous avons supposé pour le calcul de la section efficace que son rendement moyen correspondait à celui d'une cible mince pour une énergie incidente inférieure de 50 keV à l'énergie utilisée. Ceci revient à supposer que la section efficace varie linéairement sur les intervalles de 100 keV. La pureté de la cible a, par contre, été très soigneusement contrôlée, le rendement de ${}^7Li$ étant très largement supérieur à celui de ${}^6Li$. La teneur en ${}^7Li$ est inférieure à 0,5 %. Ceci a du reste été confirmé par la distribution angulaire de la réaction ${}^6Li\,(t, \alpha)\,{}^5He$ produite sur la même cible.

Le rapport des sections efficaces absolues pour ${}^6Li$ et ${}^7Li$ après correction a été trouvé égal à 0,60/6,8 $\simeq$ 9/100 pour des tritons de 300 keV.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

([1]) D. Magnac-Valette, M. Suffert, M. Liess et P. Cüer, *J. Phys. Rad.*, 9, 1958, p. 88.

([2]) R. W. Crews, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 100.

([3]) F. Ajzenberg-Selove, Jarnie et Haddad, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 2e série, 4, 1959, p. 258.

([4]) D. Magnac-Valette, *Thèse d'État*, 1956.

([5]) R. Seltz, R. Bilwes et D. Magnac-Valette, *Distributions angulaires des réactions* Li (*t*, α) à 270 keV (sous presse).

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur la pression optimale de fonctionnement des sources haute fréquence donnant des ions positifs d'argon. Rôles de la tension d'extraction, de la puissance de l'oscillateur et de sa fréquence.* Note (*) de MM. **Daniel Blanc** et **André Degeilh**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On mesure l'intensité du courant extrait d'une source à diaphragme, en fonction de la pression dans la chambre d'ionisation : l'intensité est maximale quand la pression est de 21,5 μ de mercure, quelles que soient les valeurs de la tension d'extraction (de 3 à 6 kV), de la puissance de l'oscillateur (jusqu'à 80 W) et de sa fréquence (de 100 à 200 MHz).

L'intensité du courant d'ions extrait des sources haute fréquence à diaphragme est maximale pour une valeur bien définie de la pression dans la chambre d'ionisation [1] : dans les sources que nous avons construites [2], cette valeur est de 21,5 μ de mercure, pour des ions d'argon, une tension d'extraction V_e de 4 kV, un oscillateur de fréquence N = 195 MHz et de

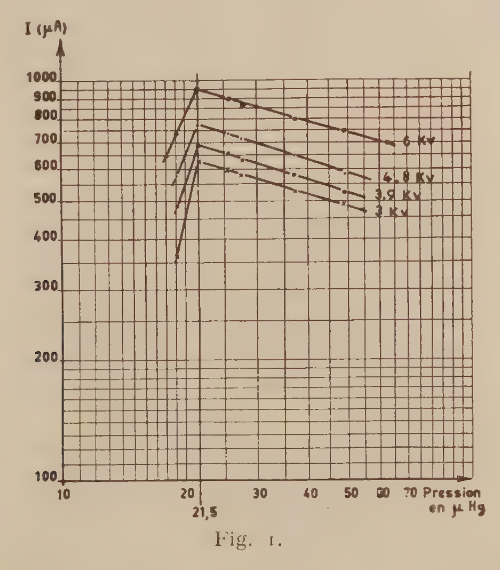


Fig. 1.

puissance W = 40 W. Nous avons déterminé le rôle de ces trois derniers paramètres; les résultats que nous présentons correspondent à un diaphragme de 1 mm de diamètre et à une tension d'accélération de 5 kV; une circulation d'air autour de la source la maintenait dans des conditions thermiques invariables.

Influence de la tension d'extraction V_e (*fig.* 1). — Nous avons fait varier V_e de 3 à 6 kV, en maintenant la fréquence égale à 195 MHz et le courant plaque de l'oscillateur à 12 mA (valeur correspondante de W : 40 W); la pression optimale (21,5 μ de mercure) est indépendante de V_e.

Influence de la puissance de sortie W de l'oscillateur (fig. 2). — Reprenant la méthode de Eubank et coll. ([3]), nous avons modifié la puissance en faisant varier l'intensité du courant plaque ($V_e = 4{,}8$ kV, N = 195 MHz), et nous avons vérifié, à l'aide d'un luxmètre, que le flux lumineux émis dans une direction donnée (proportionnel à W) est bien une fonction

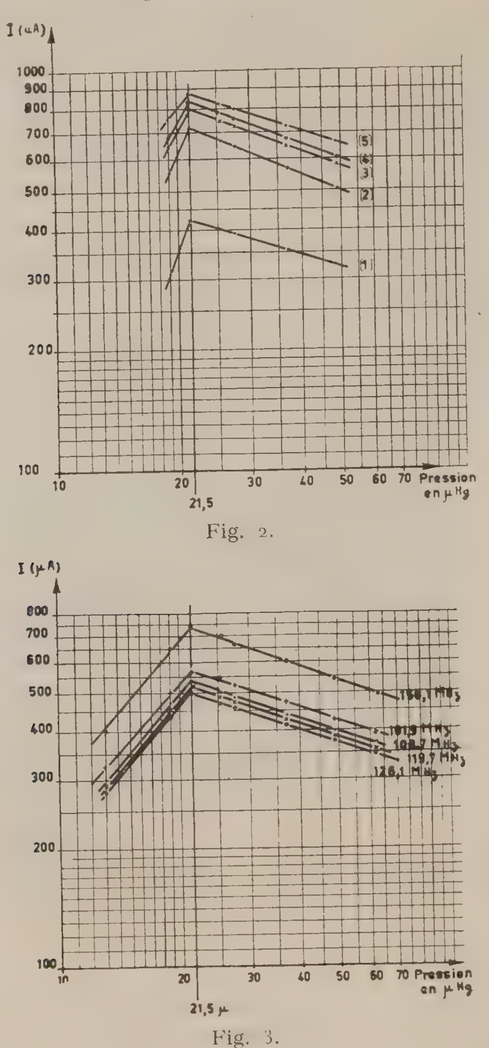


Fig. 2.

Fig. 3.

croissante de l'intensité du courant plaque. Les courbes 1, 2, 3, 4 et 5 de la figure 2 correspondent à des intensités du courant plaque de 75, 90, 100, 110 et 120 mA, respectivement : la pression optimale, toujours égale à 21,5 μ de mercure, est indépendante de W.

Influence de la fréquence N (fig. 3). — Nous avons fait varier la fréquence de l'oscillateur de 100 à 156 MHz ($V_e = 4{,}8$ kV, W = 80 W). La pression

optimale (21,5 μ de mercure) est indépendante de N, tout au moins jusqu'à 195 MHz, fréquence de l'oscillateur correspondant aux mesures des figures 1 et 2.

Conclusion. — Pour une pression p dans la source supérieure à la valeur optimale, nos expériences indiquent que le courant ionique extrait I est de la forme

$$\operatorname{Log} I = C \operatorname{Log} p + \operatorname{Log} K,$$

C et K étant des constantes pour V_e, W et N données. La figure 2 montre que C est pratiquement indépendante de W et qu'elle est égale à (— 0,4), p étant en microns de mercure, I en microampères :

$$I(\mu A) = K p^{-0,4} (\mu \text{ de Hg}).$$

La théorie de Bohm [4] établit que le courant ionique extrait d'un plasma par une sonde négative est

$$I = K' p^{[illegible]}.$$

Nos expériences confirment donc la théorie de Bohm, pour p supérieure à 21,5 μ de mercure. Skurnik [5], se plaçant uniquement dans les conditions optimales d'extraction, avait obtenu C = — 0,62.

(*) Séance du 24 octobre 1960.

(1) D. Blanc et A. Degeilh, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3313.
(2) D. Blanc et A. Degeilh, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 55 A.
(3) H. P. Eubank, R. A. Peck et R. Truell, *Rev. Sc. Instr.*, 25, 1954, p. 989.
(4) D. Bohm, *The characteristics of electrical discharges in magnetic fields*, Mac Graw Hill, 1949, chap. 3.
(5) E. Skurnik, *Soc. Sc. Fenn., Comment. Phys.-Math.*, 19, n° 4, 1957, p. 34.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Durées de collection de la lumière d'un détecteur de Cérenkov à parois diffusantes.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Patry**, **Jacques Seguinot** et **Maurice Scherer**, présentée par M. Gaston Dupouy.

L'étude théorique des détecteurs de Cérenkov, non directifs, du point de vue de l'influence des propriétés optiques de leurs parois a été faite par Mando [1]. Le problème a été repris expérimentalement et les propriétés d'un détecteur Cérenkov à parois réfléchissantes ont été étudiées [2]. Le présent travail avait pour but de comparer ses durées de collection de la lumière avec celles du même détecteur muni de parois diffusantes.

Montage utilisé. — La géométrie du dispositif est la même que celle que nous avons publiée [2]. Elle comporte la mise en coïncidence rapide, pour les particules pénétrantes du rayonnement cosmique d'un scintillateur plastique excitant un photomultiplicateur 5819 avec les impulsions de Cérenkov de la cuve parallélipipédique à parois diffusantes. Les impulsions sont transmises, par un guide de plexiglass aluminé, au photomultiplicateur

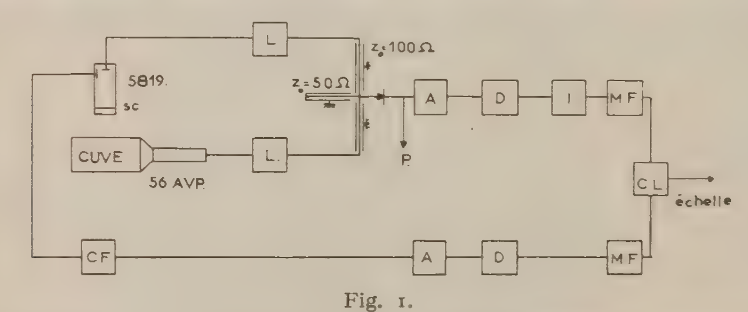


Fig. 1.

A, amplificateur; C. F., cathode follower; C. L., coïncidence lente; D, discriminateur; L, limiteuse (1,5 V); M. F., mise en forme; P, polarisation.

56 AVP. Les différences de temps de transit dans les photomultiplicateurs sont compensées par deux lignes à retard variable ($z_0 = 100\ \Omega$) suivant la figure 1. Le circuit de coïncidence est celui de Graham, Bell et Petch [3] dont la longueur du câble 50 Ω en court-circuit détermine approximativement le pouvoir de résolution.

Une modification est apportée par rapport au montage [2] par l'utilisation d'une coïncidence lente supplémentaire entre la sortie du sélecteur rapide et la dernière dynode du 5819, afin d'éliminer certaines impulsions parasites indépendantes des détecteurs et de leur bruit de fond.

La cuve de Cérenkov (23 × 10 × 10 cm³) à eau distillée a été étudiée avec ou sans convertisseur de lumière (10 mg/l du sel de sodium de l'acide amino-2 disulfonique-6.8 naphtalène). Le revêtement des parois a été fait, à l'intérieur, par une peinture blanc mat glycérophtalique de fabrication courante, déposée en plusieurs couches sur une épaisseur de 2 mm environ.

Nous nous sommes particulièrement attachés à ce revêtement diffusant pour la facilité avec lequel, il pouvait être déposé et pour son inaltérabilité dans l'eau.

Mesures. — Les deux paramètres dont le réglage est important pour le fonctionnement du montage et l'interprétation des mesures sont le gain du photomultiplicateur qui détecte l'émission de Cérenkov et le niveau de discrimination du sélecteur rapide.

Avec le photomultiplicateur 56 AVP utilisé dans nos mesures, nous avons volontairement un faible gain, afin de travailler avec des dispersions plus grandes et de rendre ainsi plus facile l'analyse expérimentale. En valeur relative, les conclusions qualitatives restent valables. Le niveau de discri-

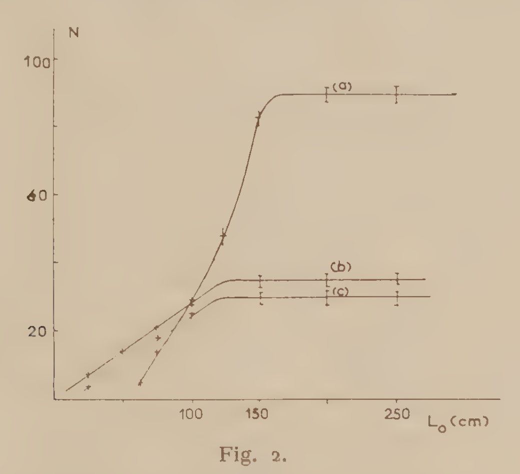


Fig. 2.

(*a*) Eau, convertisseur, cuve réfléchissante.
(*b*) Eau, convertisseur, cuve diffusante.
(*c*) Eau, cuve diffusante.

mination a été réglé pour un fonctionnement optimal du sélecteur rapide. Il a été contrôlé et maintenu constant tout au long des mesures.

Par la même méthode qu'en ([2]), on détermine (avec ou sans convertisseur) les courbes : nombre de coïncidences en fonction du temps de coupure de mise en forme des impulsions (proportionnel à L_0 longueur du câble de $50\,\Omega$) pour un niveau de discrimination donné du sélecteur rapide.

Le montage fonctionne alors en discriminateur des durées de montée des impulsions de Cérenkov ([2]).

Les courbes obtenues (*fig.* 2) correspondent au spectre intégral de ces durées, pour le niveau choisi.

Ceci est valable pour les impulsions Cérenkov, supérieures au seuil du discriminateur (constante d'intégration du photomultiplicateur : 10^{-7} s), même si elles ne bloquent pas la limiteuse.

Les courbes (*a*) et (*b*) de la figure 2, pour le même gain du photomultiplicateur, permettent d'établir une comparaison de la dispersion de la durée

de collection de la lumière pour les deux types de revêtement des parois.

Si l'on constate un manque d'efficacité de détection très notable pour les parois diffusantes, dû à l'absorption de la lumière par les parois, on remarque par contre que la lumière est collectée beaucoup plus vite. Le spectre s'étale de 12 à 33 ns pour les parois réfléchissantes et de 4 à 23 ns pour les parois diffusantes. Toutes choses égales d'ailleurs, la largeur de cet étalement qui est l'amplitude de la dispersion du temps de collection de la lumière, au niveau de discrimination, est donc sensiblement la même.

Nous avons vérifié que la valeur minimale des durées de montée des impulsions dépendait du gain du photomultiplicateur utilisé, alors que la valeur maximale en était à peu près indépendante.

En augmentant le gain du photomultiplicateur, nous pouvons amener le palier de la courbe (*b*) à celui de la courbe (*a*). La valeur maximale des durées de montée reste la même, jusqu'à une valeur de l'efficacité de détection égale à 1, mais leur dispersion devient plus importante. L'emploi d'un convertisseur augmente l'efficacité de 20 % dans la cuve réfléchissante et de 15 % dans la cuve diffusante.

Conclusion. — La conception du détecteur, du point de vue de la collection de la lumière est évidemment mauvaise, mais elle est telle, qu'elle rend prépondérante l'influence des parois, ce que nous recherchions. La durée maximale des temps de montée détermine le pouvoir de résolution optimale qu'on peut attendre d'un sélecteur de coïncidence placé derrière ces détecteurs. En utilisant cette cuve dans la position indiquée, les parois diffusantes se révèlent donc avantageuses. Par contre, si ce même détecteur est équipé de deux photomultiplicateurs, en coïncidence rapide, montés symétriquement sur la cuve, normalement à la direction moyenne des particules incidentes, le pouvoir de résolution ne dépend uniquement que de la dispersion des temps de montée. Dans ce cas, à efficacité de détection égale, des parois réfléchissantes seront avantageuses.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) *Nuovo Cimento*, 12, n° 1, 1954.

(2) *Nuclear Instruments and Methods*, 5, 1959, p. 170.

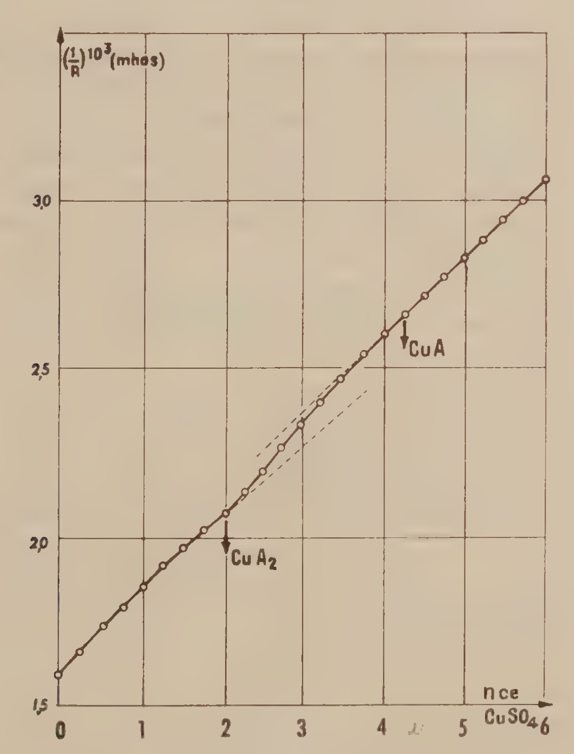
(3) *Canad. J. Phys.*, 30, n° 1, 1652.

(*Laboratoire de Physique corpusculaire, Faculté des Sciences, Caen.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence par conductimétrie des complexes du cuivre et de l'histamine.* Note (*) de Mme **Jacqueline Zarembovitch** et Mlle **Marguerite Quintin**, présentée par M. Georges Chaudron.

La méthode conductimétrique permet de mettre en évidence deux complexes de la forme Cu (histamine) et Cu $(\text{histamine})_2$.

On sait que l'ion cuivre est susceptible de donner des complexes avec l'histamine [1], [2], [3]. Nous avons vérifié par conductimétrie le nombre de ces complexes et leurs formules, en effectuant des titrages d'une solution d'histamine par une solution de $CuSO_4$ et inversement.



Titrage : 100 cm³ d'histamine, 1.10^{-3} M, par Cu SO_4, $2,5.10^{-2}$ M.

Les résistances sont mesurées au pont du Kohlrausch de précision, (précision de $\pm$ 0,1 %). La température est fixée à 25° $\pm$ 0,05° C. L'appareil détecteur est un téléphone. L'eau utilisée est de l'eau permutée de conductibilité 3.10^{-6} Ω/cm^{-1}. Les produits ont été soigneusement purifiés par cristallisations successives, sauf le bichlorhydrate d'histamine de pureté garantie. Dans les solutions de bichlorhydrate d'histamine nous avons

ajouté la quantité de KOH juste nécessaire pour libérer l'histamine. Nous avons vérifié que la cellule de titrage utilisée ne présentait aucun effet de fuite. La constante de la cellule est mesurée à l'aide de solutions de KCl préparées selon les indications de Jones [4]. Le pH des solutions a été mesuré après chaque addition de réactif. Nous avons apporté aux résultats expérimentaux deux corrections : celle de la dilution due à la variation de volume par addition du réactif titrant et celle due à la présence des ions H^+ et OH^- dans la solution.

La figure 1 représente l'une des courbes obtenues au cours du titrage de l'histamine par $CuSO_4$. Cette courbe comporte deux points remarquables qui correspondent exactement aux complexes Cu (histamine) et Cu (histamine)$_2$. Le premier point est très net, le deuxième l'est beaucoup moins.

Dans la première partie de la courbe le pH varie de 10,10 à 7,26. Le complexe 1-2 se forme seul. Dans la deuxième portion de courbe le pH varie de 7,26 à 6,05 : les deux complexes coexistent. Enfin dans la dernière portion qui est une droite, c'est-à-dire pH $<$ 6,05, le complexe 1-1 existe seul.

Les titrages effectués dans l'autre sens (titrage du $CuSO_4$ par l'histamine) conduisent aux mêmes résultats, mais les cassures de la courbe sont moins nettes. Dans ce travail nous ne mentionnons pas les charges des complexes, la méthode ne permettant pas de distinguer plusieurs complexes de même forme mais de charges différentes.

La méthode conductimétrique nous permet donc de conclure à l'existence, en solution aqueuse, des deux complexes Cu (histamine) et Cu (histamine)$_2$.

(*) Séance du 31 octobre 1950.

(1) B. L. Mickel et A. C. Andrews, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5291.
(2) B. L. Mickel et A. C. Andrews, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 323.
(3) G. B. Hares, W. C. Cornelius et B. E. Douglas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1816.
(4) G. Jones et B. C. Bradshaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 1780.

(*Laboratoire d'Électrochimie de la Sorbonne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence d'un pic de frottement intérieur dû aux interactions entre les atomes de carbone et les atomes de molybdène dans divers alliages fer-molybdène-carbone.* Note (*) de M. GASTON COLLETTE, présentée par M. Georges Chaudron.

Les courbes représentant le coefficient de frottement intérieur, en fonction de la température, d'alliages fer-molybdène-carbone à teneurs en molybdène comprises entre 1,02 et 3,53 % en poids présentent, à côté du pic de frottement intérieur normal du carbone dans le fer α, un deuxième pic de frottement intérieur décalé vers les basses températures. Le deuxième pic peut être attribué aux interactions entre les atomes de carbone et ceux de molybdène.

Le molybdène ralentissant la vitesse de la précipitation du carbone en phase α, il est naturel de penser que, dans un alliage fer-molybdène-carbone, les atomes de molybdène auront, pour le carbone, une « affinité » (prise au sens large du terme) plus grande que les atomes de fer α. Il semble donc possible, *a priori*, d'observer par frottement intérieur, à côté du pic normal correspondant aux interactions entre les atomes de fer et les atomes de carbone, un autre pic dû aux interactions entre les atomes de molybdène et les atomes de carbone. Il nous a paru utile de vérifier l'exactitude de ce raisonnement.

L'étude a été faite sur des alliages préparés sous vide à partir de fer ex-carbonyle et de ferromolybdène de composition suivante : Mo, 66,00 %; Fe, 33,431 %; C, 0,05 %; Si, 0,36 %; S, 0,071 %; P, 0,088 %. Trois alliages ont été préparés.

— un alliage A, de composition suivante : Mo, 1,02 %; C, 0,005 %;

— un alliage B, de composition suivante : Mo, 1,83 %; C, 0,0075 %;

— un alliage C, de composition suivante : Mo, 3,53 %; C, 0,0120 %.

Tous ces alliages contenaient, en outre, environ 0,0018 % d'azote. Les éprouvettes de dimensions suivantes : $70 \times 11 \times 0,5$ mm, ont été, après usinage, recuites à 750° C, pendant 15 h en ampoule de silice scellée sous vide et trempées à l'eau glacée. Elles ont été, préalablement aux mesures, portées à 26° C, pendant quelques heures afin d'éviter des phénomènes transitoires de frottement intérieur qui seront décrits dans une publication ultérieure. Le frottement intérieur de ces éprouvettes a été mesuré en fonction de la température à l'aide d'un hystérésimètre composé décrit dans une Note précédente ([1]). La période des oscillations forcées des éprouvettes a été réglée à $4,6 \pm 0,1$ s. La température du pic du carbone dans le fer α est alors égale à 26° C et celle du pic de l'azote dans le fer α à 10° C.

La figure 1 (courbe *a* en trait plein) représente le coefficient de frottement intérieur d'une éprouvette de l'alliage A en fonction de la température. Cette courbe présente deux pics dont les températures sont respectivement égales à 18,5 et 27° C. Les figures 2 et 3 représentent respectivement le

coefficient de frottement intérieur en fonction de la température d'une éprouvette de l'alliage B et d'une éprouvette de l'alliage C. On remarque encore sur chaque courbe la présence de deux pics dont les températures sont respectivement égales à 18 et 26° C. En examinant les graphiques des figures 1, 2 et 3, on fait les remarques suivantes :

a. Les hauteurs des pics à 18 et 26° C sont d'autant plus faibles que la teneur initiale en carbone de l'éprouvette est plus élevée.

b. Le rapport entre la hauteur du pic à 18° C et celle du pic à 26° C décroît légèrement lorsque la teneur en molybdène de l'éprouvette croît.

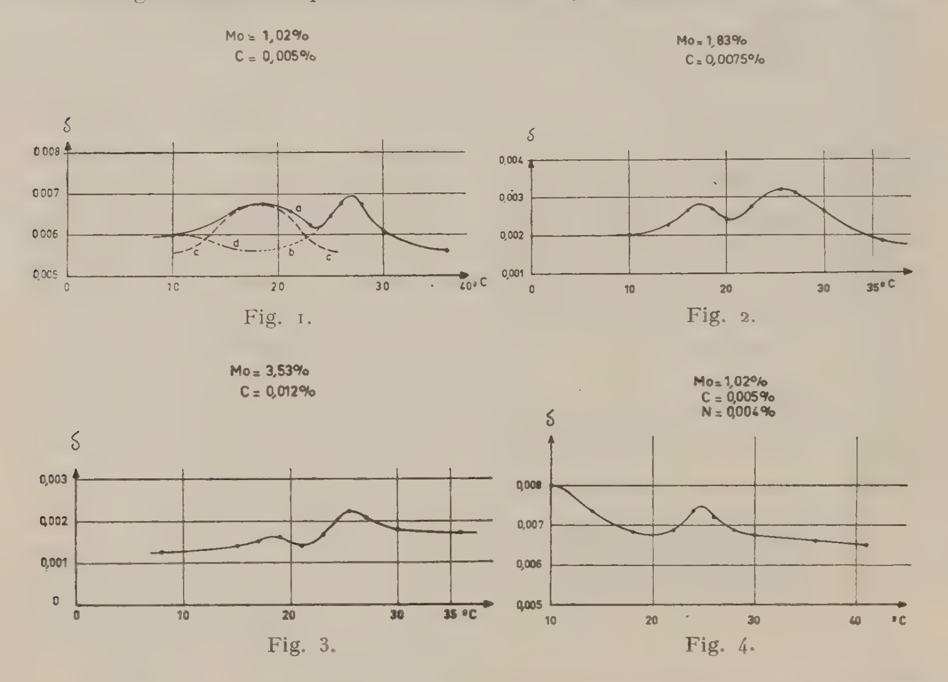


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 3. Fig. 4.

c. Malgré la présence de traces d'azote (environ 0,0018 %) dans le fer, il n'apparaît pas explicitement de pic à 10° C.

Le pic observé à 26° C correspond indubitablement au pic du carbone en solution dans le fer α. Le fait que les hauteurs des pics à 18 et à 26° C varient dans le même sens lorsque la teneur initiale en carbone de l'éprouvette croît, semble montrer que le pic à 18° C est bien dû aux interactions carbone-molybdène comme le raisonnement *a priori* le laissait prévoir. L'existence d'un deuxième pic à température plus basse que le pic normal du carbone pourrait être due au fait que les atomes de molybdène ayant un diamètre supérieur aux atomes de fer distordent le réseau dans leur voisinage. Il en résulterait alors une augmentation du volume des sites pour les atomes de carbone qui sauteraient ainsi plus facilement d'un site à l'autre d'où, pour une fréquence donnée, une température du pic inférieure à celle observée pour le pic du carbone dans le fer α.

Le pic de l'azote à 10° C n'apparaît pas sur les courbes; ceci provient du fait que, étant donné la faible teneur en azote de l'alliage, sa hauteur est très faible et qu'il est ainsi caché dans la courbe de frottement intérieur expérimentale. En effet, reprenons la courbe a de la figure 1. Déduisons de celle-ci la courbe du coefficient de frottement intérieur dû au carbone dans le fer α. Pour ce faire, traçons le symétrique par rapport à l'axe $t = 27°$ C de la partie droite de la courbe a. Nous obtenons la courbe en pointillé b, qui, soustraite de la courbe a donne la courbe c' en tirets. En traçant le symétrique de c' par rapport à l'axe $t = 18°$ C, nous obtenons la partie c de la courbe totale cc' représentant la courbe du frottement intérieur en fonction de la température, due aux interactions carbone-molybdène.

En soustrayant enfin de la courbe a la courbe c nous obtenons la courbe en traits mixtes d qui présente bien un maximum pour $t = 10°$ C et qui représente la courbe de frottement intérieur en fonction de la température de l'azote dans la ferrite.

On pourrait opérer de la même façon sur les courbes des figures 2 et 3 et mettre ainsi en évidence les trois pics précédemment décrits.

Dans le but de nous assurer que le pic à 18° C est bien dû aux interactions entre le carbone et le molybdène, nous avons nitruré l'éprouvette A à 478° C pendant 24 h dans une atmosphère ammoniac-hydrogène de pression partielle en ammoniac égale à 0,09 atm, ce qui correspond à une teneur en azote à l'équilibre dans le fer α égale à 40.10^{-6}. Après nitruration, l'éprouvette a été recuite sous argon purifié à 500° C pendant 15 h et trempée à l'eau glacée. Le frottement intérieur a été mesuré ensuite en fonction de la température. La figure 4 présente la courbe ainsi obtenue. On distingue sur cette courbe le pic à 10° C, correspondant aux interactions azote-fer, ainsi qu'un pic à 25° C correspondant aux interactions carbone-fer. Le pic à 18° C n'apparaît plus explicitement cette fois-ci, étant caché dans la courbe totale. Cette expérience confirme que le pic à 18° C est bien dû aux interactions carbone-molybdène, car s'il était causé par les interactions azote-molybdène, sa hauteur aurait dû être sensiblement proportionnelle à la hauteur du pic de l'azote.

Il peut paraître paradoxal que, dans les alliages utilisés, le pic à 26° C ait une hauteur d'autant plus faible que la teneur initiale en carbone de l'éprouvette est plus élevée. Ceci provient du fait que le carbone, en solution dans le fer α, précipite d'autant plus rapidement que son degré de sursaturation est plus élevé. Les éprouvettes ayant été vieillies quelques heures à 26° C avant le début des mesures, il reste alors d'autant moins de carbone en solution que la teneur initiale en cet élément était plus élevée.

(*) Séance du 24 octobre 1960.

(1) G. Collette, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2756.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude cinétique de la polymérisation de l'isoprène dans le benzène par action du lithium métallique.* Note (*) de MM. **Victor Sinn** et **Jean Minoux**, présentée par M. Jacques Duclaux.

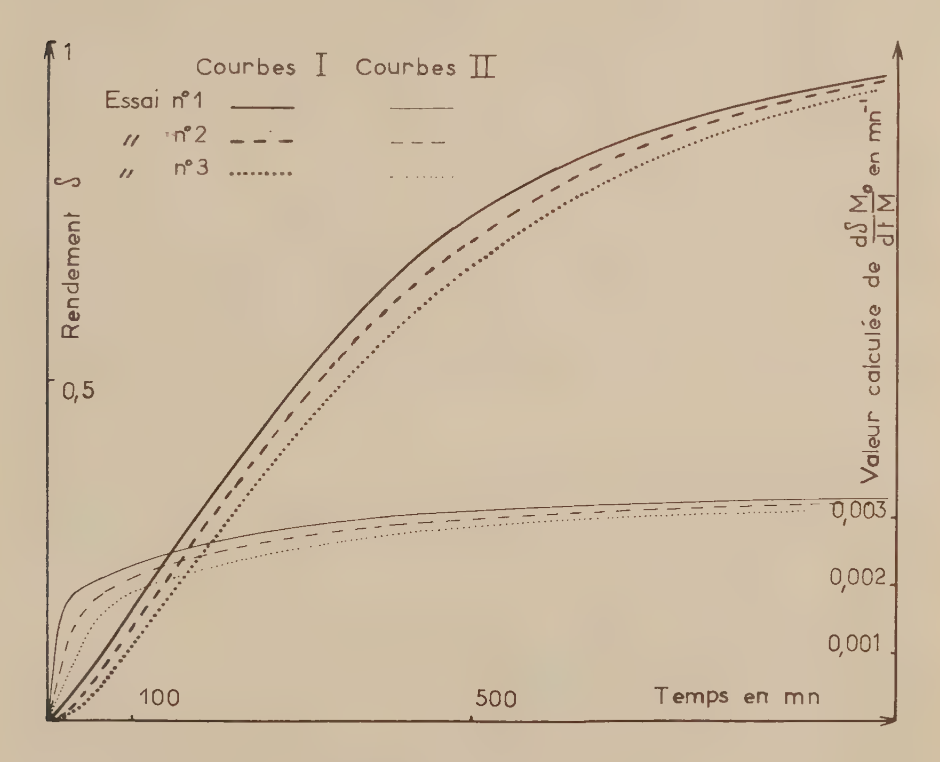
Grâce aux phénomènes d'association des organolithiens, l'existence de tels composés est démontrée dans le système lithium-isoprène-benzène dont la cinétique de polymérisation est étudiée par dilatométrie.

Les polymères obtenus dans un même solvant par action du lithium ou par action d'organolithiens sur l'isoprène présentent une même microstructure: en particulier dans un solvant non polaire ils sont stéréospécifiques [1]. Ceci suggère que dans la polymérisation par le lithium se forment des organolithiens intermédiaires. Effectivement dans le cas des solvants polaires, Ziegler a mis en évidence la présence d'organolithiens [2], mais ceci est plus difficile dans le cas des solvants non polaires où leur concentration est manifestement infime. En outre nous avons observé des polymérisations au cours desquelles la surface du lithium augmentait en se désagrégeant. Il ne suffit donc pas de montrer que le nombre de centres actifs croît pendant la polymérisation pour conclure à la formation d'organolithiens, comme l'a fait Gibbs [3], et rejeter l'hypothèse d'une polymérisation à la surface du métal sur laquelle nous avons remarqué que le polyisoprène restait parfois attaché. Cette hypothèse a d'ailleurs déjà été avancée par Mark [4] et par Szwarc [5].

Étude expérimentale. — La vitesse de la polymérisation de l'isoprène dans le benzène est constante lorsqu'elle est initiée par des organolithiens à des concentrations suffisantes pour que leur association soit notable [6]. Donc, si lors de l'initiation par le lithium, il se forme des organolithiens, la vitesse de polymérisation variera peu pour des quantités assez grandes de lithium. Dans le cas de la polymérisation en masse, non stéréospécifique, du butadiène, ceci semble vérifié par Ortlieb : il a trouvé que pour des doses suffisantes de lithium le milieu réactionnel atteint une viscosité déterminée en un temps pratiquement fixe [7]. Pour effectuer une telle vérification avec précision dans le cas de l'isoprène, nous avons suivi par dilatométrie les polymérisations d'une même solution d'isoprène dans le benzène initiées par trois quantités différentes d'un même échantillon de lithium. Ce dernier a été obtenu par lavages au benzène et filtrations d'une fine suspension de lithium dans la vaseline préparée suivant le procédé Firestone [8]. Nous avons pris de très fortes doses de lithium pour favoriser la formation éventuelle d'organolithiens, diminuer l'influence des impuretés et travailler à faible viscosité. Pour cette dernière raison nous avons adopté une faible concentration d'isoprène (0,5 mole/l). Les poly-

mérisations ont été réalisées dans un autoclave en acier inoxydable d'une capacité de 220 ml, muni d'un dilatomètre et maintenu à 30° C grâce à une jaquette de thermostatation. Des billes en acier ont été placées dans l'autoclave soumis à un mouvement planétaire pour assurer l'agitation du milieu et renouveler par écrasement la surface du lithium.

Résultats. — Les variations du rendement δ des polymérisations en fonction du temps sont représentées par les courbes I. Sauf au début, elles sont pratiquement identiques dans les trois essais. Appelons M_0 et M



les concentrations en monomère aux instants o et t et $c^\star$ la concentration en centres actifs à l'instant t. Si nous écrivons

$$\frac{dM}{dt} = k_p c^\star M \qquad \text{il vient} \quad \frac{d\delta}{dt}\,\frac{M_0}{M} = k_p c^\star.$$

Les variations de $(d\delta/dt)\,(M_0/M)$ proportionnelles à $c^\star$ et calculables à partir des courbes I sont représentées par les courbes II. Celles-ci montrent que dans les trois essais, les concentrations en centres actifs croissent rapidement au début pour tendre ensuite vers une valeur limite voisine de 0,003 mn^{-1}. Les pentes initiales des courbes II sont sensiblement proportionnelles aux poids de lithium. Les masses moléculaires moyennes viscosymétriques des polyisoprènes obtenus en fin de polymérisation ont été déterminées par la méthode de Walter, Scott et Magat [9], elles sont en

gros inversement proportionnelles aux poids de lithium. Ces résultats apparaissent dans le tableau ci-dessous.

Numéro de l'essai.........	1.	2.	3.
Poids de lithium (g)...................	13	5,9	2,7
Pentes initiales des courbes II (mn^{-2})...	0,00023	0,00010	0,00005
Masses moléculaires moyennes..........	96 000	192 000	350 000

D'autre part, avec le milieu réactionnel de l'essai nº 2 filtré nous avons initié et suivi, selon une technique décrite dans une Note précédente (6), la polymérisation à 30° C d'isoprène à une concentration initiale de 0,5 mole/l. Dans cet essai la valeur initiale de $d\delta/dt$ est de 0,003 mn^{-1} alors que dans les autres essais la valeur maximale de $d\delta/dt$ est de 0,0018 mn^{-1}. Donc, si du lithium a pu traverser le filtre il n'a pas été seul responsable de la polymérisation.

Finalement l'ensemble de ces résultats montre que la polymérisation de l'isoprène dans les solvants non polaires par le lithium se fait vraisemblablement en phase homogène par l'intermédiaire d'organolithiens. L'association réversible de ces composés devient notable pour des concentrations assez fortes, ce qui limite le nombre des centres actifs tout en permettant à chaque organolithien d'initier une chaîne macromoléculaire.

(*) Séance du 12 septembre 1960.

(1) A. V. TOBOLSKY, *J. Pol. Sc.*, 26, 1957, p. 240.

(2) K. ZIEGLER, *Ann. Chem.*, 511, 1934, p. 71.

(3) C. F. GIBBS, Travaux présentés au meeting of American Chemical Society de septembre 1957 à New-York, rapportés par M. ROHA, *Fortschritte der hochpolymeren Forschung*, 1, 1960, p. 533.

(4) H. MARK, *J. Coll. Sc.*, 11, 1956, p. 748.

(5) M. SZWARC, *Makr. Chem.*, 35, 1960, p. 138.

(6) J. MINOUX, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3650.

(7) C. ORTLIEB, *Rev. gén. Caoutchouc*, 9, 1959, p. 1178.

(8) F. W. STAVELY, *Industr. Engineering Chem.*, 48, 1956, p. 778.

(9) W. C. WALTER, R. L. SCOTT et M. MAGAT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1480.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Cinétique et mécanisme réactionnel de la copolycondensation des acides amino-11 et hydroxy-11 undécanoïques.* Note (*) de M. **Bruno Jasse**, présentée par M. Georges Champetier.

La copolycondensation en masse des acides amino-11 et hydroxy-11 undécanoïques est une réaction du deuxième ordre. Une interprétation du mécanisme réactionnel est donnée.

Afin de préparer des polyestéramides, nous avons effectué l'étude cinétique de la copolycondensation en masse des acides amino-11 et hydroxy-11 undécanoïques. Chaque monomère, pris séparément, se polycondense suivant une réaction d'ordre différent : d'une part, Vergoz ([1]) a établi que la réaction pour l'acide amino-11 undécanoïque est du deuxième ordre; d'autre part, Walker et Lumsden ([2]) ont montré qu'elle est du troisième ordre pour l'acide hydroxy-11 undécanoïque, ce qui est normal pour une polyestérification non catalysée.

Par ailleurs, Despas, Khaladji et Vergoz ([3]) ont vérifié qu'à l'état solide l'acide amino-11 undécanoïque a une structure ionique $NH_3^+(CH_2)_{10}COO^-$ tandis que l'acide hydroxy-11 undécanoïque est sous la forme moléculaire $OH(CH_2)_{10}COOH$.

L'évolution du degré de polycondensation moyen en nombre $\overline{DP}_n$ en fonction du temps, pour chaque monomère et pour des mélanges de monomères en proportions différentes est représentée sur la figure 1. Les courbes deviennent des droites pour les copolymères. En conséquence, la réaction de copolycondensation est du deuxième ordre par rapport au temps.

Il convient de remarquer que, pour un temps donné de copolycondensation, le $\overline{DP}_n$ est inférieur à ceux des deux homopolymères, et que les copolymères riches en acide amino-11 undécanoïque ont des $\overline{DP}_n$ inférieurs à ceux des copolymères riches en acide hydroxy-11 undécanoïque, alors que la vitesse de polycondensation de l'aminoacide est beaucoup plus grande que celle de l'hydroxyacide. L'évolution du nombre d'extrémités basiques COO^- au cours de la réaction, déterminée par dosage conductimétrique (*fig.* 2) permet de préciser le mécanisme réactionnel. La réaction comporte deux stades. Durant le premier, les extrémités basiques COO^- disparaissent très rapidement quel que soit le pourcentage d'aminoacide. Après une période intermédiaire également courte, le nombre d'extrémités basiques reste constant. La cinétique est ensuite déterminée par la vitesse de réaction des groupements hydroxyles OH sur les groupements acides COOH, c'est-à-dire par une polyestérification.

Le fait que le nombre d'extrémités basiques COO^- reste pratiquement constant implique la constance du nombre d'extrémités acides NH_3^+. Celles-ci jouent un rôle catalytique qui abaisse de trois à deux l'ordre de

la réaction. D'autre part, le nombre d'extrémités acides NH_3^+ est inversement proportionnel à la quantité d'aminoacide (*fig.* 2). Il en résulte que la quantité de catalyseur NH_3^+ est directement proportionnelle à la quantité d'hydroxyacide. De ce fait, la pente des droites $\overline{DP}_n = f(t)$ est plus grande dans le cas des mélanges riches en hydroxyacide, cette pente étant proportionnelle à la concentration du catalyseur.

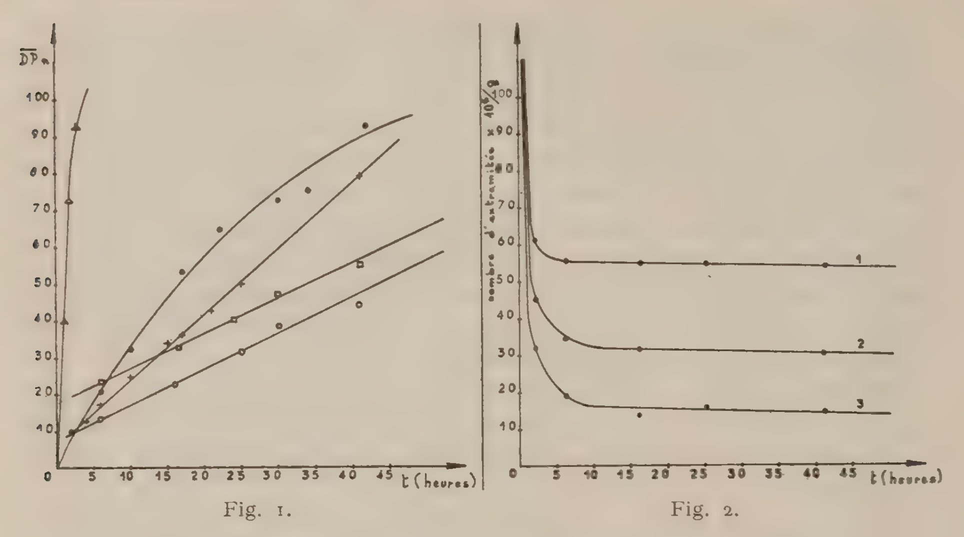


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Degré de polycondensation moyen en nombre $\overline{DP}_n$ en fonction du temps.

△ Acide amino-11 undécanoïque.
● Acide hydroxy-11 undécanoïque.
+ Copolymère contenant 10 % d'aminoacide.
○ » » 50 % »
□ » » 90 % »

Fig. 2. — Nombre d'extrémités basiques en fonction du temps par gramme de copolymère.

Courbe 1 : Copolymère contenant 10 % d'aminoacide.
» 2 : » » 50 % »
» 3 : » » 90 % »

La structure ionique de l'aminoacide est aussi responsable de la disposition relative des courbes $\overline{DP}_n = f(t)$ des copolymères par rapport à celles des homopolymères.

En effet, une telle disposition n'est explicable théoriquement qu'en supposant une polycondensation séparée. Les deux monomères se polycondensent séparément, l'un suivant une réaction du deuxième ordre, l'autre suivant une réaction du troisième ordre, on trouve

$$\frac{1}{\overline{DP}} = \frac{1}{\frac{1-\alpha}{\alpha} + \overline{DP}_1} + \frac{1}{\left[\frac{\alpha(2-\alpha)}{(1-\alpha)^2} + \overline{DP}_2^2\right]^{\frac{1}{2}}}.$$

$\overline{DP}$, degré de polycondensation moyen en nombre du mélange;

$\overline{DP}_1$, degré de polycondensation moyen en nombre de l'homopolymère 1 supposé seul;

$\overline{DP}_2$, degré de polycondensation moyen en nombre de l'homopolymère 2 supposé seul;

α, pourcentage du monomère 1.

Cette expression permet de tracer les courbes théoriques $\overline{DP} = f(t)$ qui se placent effectivement en dessous de celles des homopolymères.

Cependant, si pratiquement la réaction semble se présenter comme une polycondensation séparée, il se forme néanmoins un copolymère par suite d'un échange de proton entre monomères selon le schéma

$$\begin{matrix} NH_3^+-(CH_2)_{10}-COO^- \\ HO-(CH_2)_{10}-COO\textcircled{H} \end{matrix} \rightarrow HO-(CH_2)_{10}-COO^- + NH_3^+-(CH_2)_{10}-COOH$$

$$\downarrow -H_2O$$

$$HO-(CH_2)_{10}-CO-NH-(CH_2)_{10}-COOH$$

Les extrémités ioniques disparaissent rapidement. Cette suite de réactions donne finalement un nouvel acide-alcool, ce qui ne change pas la cinétique de polycondensation des extrémités non ioniques. La réaction est donc séparée par le fait que les extrémités ioniques réagissent de préférence entre elles, mais la formation d'un copolymère est possible par échange de proton.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) R. Vergoz, *Ann. Chim.*, 8, 1953, p. 101.
(2) Walker et Lumsden, *J. Chem. Soc.*, 79, 1901, p. 1193.
(3) J. Despas, J. Khaladji et R. Vergoz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953, p. 1105.

(*École supérieure de Physique et de Chimie industrielles Laboratoire de Chimie macromoléculaire de la Ville de Paris*, 10, *rue Vauquelin, Paris*, 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Influence de divers sels métalliques sur la cinétique de polymérisation de l'acrylonitrile.* Note (*) de MM. **Jacques Parrod** et **Hubert Monteiro**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Les chlorures de glucinium, de magnésium et d'aluminium, comme celui de lithium, accélèrent la polymérisation de l'acrylonitrile par radicaux libres. Le chlorure cuivrique se comporte comme un inhibiteur puis comme un retardateur. Corrélativement les ions Cu^{++} sont réduits, ensuite Cu^{+} se fixe sur les macroradicaux.

Le chlorure de lithium, en solution dans la diméthylformamide, inactif vis-à-vis de la polymérisation du styrène provoquée par l'azoisobutyronitrile, accélère dans les mêmes conditions celle de l'acrylonitrile et du méthacrylonitrile. La masse moléculaire moyenne des polymères se trouve également augmentée [1].

Nous avons retrouvé ces résultats en ce qui concerne le lithium, et effectué des investigations analogues avec des chlorures d'autres métaux : glucinium, magnésium, aluminium, cuivre, nickel, cobalt.

La cinétique des polymérisations est suivie au moyen de dilatomètres d'une capacité de 10 ou 20 ml, le diamètre des capillaires atteignant 1,2 mm environ, à 60° ± 0,025. Lorsque le degré de conversion atteint 10 à 15 %, le polymère est précipité par l'alcool méthylique. Sa masse moléculaire moyenne en nombre est déterminée par viscosimétrie, en appliquant la relation de Cleland et Stockmayer modifiée par Onyon [2], [3], qui suppose une distribution de Gauss :

$$[\eta] = 3,92\,\overline{M}_n^{\,0.75}\,.\,10^{-4}.$$

Le chlorure de nickel et le chlorure de cobalt anhydres n'exercent aucune influence sur la marche de la polymérisation du styrène et de l'acrylonitrile.

Les chlorures de glucinium, de magnésium et d'aluminium anhydres se comportent comme le chlorure de lithium. Les nombres reproduits ci-dessous concernent le chlorure de magnésium.

[Acrylonitrile] = 2,4 mol-g.l^{-1} ; [Azoisobutyronitrile] = 10^{-2} mol-g.l^{-1}.

$[MgCl_2]$ (mol-g.l^{-1}).	$V = -\frac{dM}{dt}$ (mol-g.l^{-1}.s^{-1}.10^7).	DP en nombre.	$\frac{V}{DP}\cdot 10^7$.
0	724	381	1,90
1,21	913	464	1,96
2,42	936	480	1,95
7,27	1 050	535	1,96
9,69	1 103	555	1,98
14,52	1 145	590	1,94

On remarquera que les degrés moyens de polymérisation en nombre sont proportionnels aux vitesses.

Le chlorure cuivrique inhibe la polymérisation du styrène, aussi bien que celle de l'acrylonitrile, mais tandis que la première reprend sa vitesse normale, après une période de transition, la seconde se trouve retardée. La durée de l'inhibition est sensiblement proportionnelle à la concentration du sel cuivrique, et en raison inverse de celle de l'initiateur.

La vitesse de polymérisation au cours de la phase retardée est proportionnelle à la concentration de l'initiateur, et en raison inverse de celle du chlorure cuivrique.

1° *Concentration variable en* $CuCl_2$.

[Acrylonitrile] = 2,4 mol-g.l^{-1} ; [Azoisobutyronitrile] = 4.10^{-2} mol-g.l^{-1}.

$[CuCl_2].10^2$ (mol-g.l^{-1}).	Durée d'inhibition τ (mn).	$\frac{\tau}{[CuCl_2]}.10^{-2}$.	$V.10^7$ (mol-g.$l^{-1}.s^{-1}$).	$[CuCl_2].V.10^9$ (mol-$g^2.l^{-2}.s^{-1}$).
0,25	46	184	685	171
0,50	97	194	331	165
0,75	133	177	226	169

2° *Concentration variable en azoisobutyronitrile.*

[Acrylonitrile] = 2,4 mol-g.l^{-1} ; $[CuCl_2]$ = $0,25.10^{-2}$ mol-g.l^{-1}.

$[Azo].10^2$ (mol-g.l^{-1}).	τ (mn).	$[Azo].\tau.10^2$.	$V.10^7$ (mol-g.$l^{-1}.s^{-1}$).	$\frac{V}{[Azo]}.10^5$.
1	134	134	157	157
1,5	110	165	249	166
2	94	184	293	146
2,5	86	215	447	179
3	62	186	521	173
4	46	184	684	171

Les résultats obtenus avec les chlorures de glucinium, de magnésium et d'aluminium trouvent leur explication dans la formation de combinaisons de ces sels avec les radicaux en cours de croissance, le groupe nitrile jouant là un rôle essentiel. L'allure plus rapide de la polymérisation serait due soit à l'augmentation de la vitesse d'addition du monomère sur ces nouveaux radicaux, soit à une désactivation plus lente de ceux ci. Dans les deux cas, la relation classique approchée $V/DP = V_i$ (V, vitesse de polymérisation ; V_i, vitesse d'initiation), bien vérifiée ici, reste valable. Si l'on pose

$$V_i = k_i[Azo], \quad \text{on trouve} \quad k_i = 1,9.10^{-5}.$$

L'effet inhibiteur du chlorure cuivrique est dû à la réduction des ions Cu^{++} par les radicaux ; en effet, la solution, d'abord jaune, se décolore. En même temps, sa conductibilité électrique augmente, sans doute en raison de l'apparition d'ions H^+ :

$$(CH_3)\dot{C}(CN) + Cu^{++} \rightarrow CH_2{=}C(CH_3)(CN) + Cu^+ + H^+.$$

Cette réaction étant supposée très rapide, sa vitesse sera $V = k' [Azo]$. Des chiffres indiqués plus haut on peut conclure que k' est en moyenne voisin de 2,5, c'est-à-dire nettement supérieur à k. Ce résultat signifie que Cu^{++} capte une plus grande proportion des radicaux initiaux que le monomère, à moins qu'il ne réagisse aussi directement sur l'azoïque.

Pendant la période de retard qui suit, la couleur jaune réapparaît. Il est probable que les macroradicaux voient leur croissance interrompue par la fixation de Cu^{+}, qui devient ainsi bivalent. Corrélativement, la conductibilité diminue, l'ion organométallique se déplaçant lentement. Une telle combinaison doit être labile, décomposable par l'alcool méthylique. En fait, l'addition de celui-ci précipite un polyacrylonitrile dont la composition centésimale est normale, ne contenant ni chlore, ni cuivre.

(*) Séance du 12 septembre 1960.

(1) C. H. Bamford, A. D. Jenkins et R. Johnston, *Proc. Roy. Soc.*, A 239, 1957, p. 214; A 241, 1957, p. 364; *J. Pol. Sc.*, 29, 1958, p. 355.

(2) R. R. Cleland et W. H. Stockmayer, *J. Pol. Sc.*, 17, [illegible], p. [illegible].

(3) P. F. Onyon, *J. Pol. Sc.*, 22, 1956, p. 13.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Influence de faibles quantités d'hydrocarbures sur le domaine d'inflammabilité des mélanges de formaldéhyde et d'air à 120° C.* Note (*) de Mlle **Marie-Paule Brunold** et MM. **Ralph Delbourgo** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

Le propane ou le méthane, ajoutés en faibles proportions aux mélanges de formaldéhyde et d'air, entraînent une modification profonde du domaine d'inflammabilité et l'apparition de nouveaux types de flammes. Ces hydrocarbures inhibent fortement les mélanges riches en formaldéhyde en faisant apparaître des flammes dont les caractéristiques s'apparentent à celles des flammes froides.

Après avoir déterminé le domaine d'inflammabilité des mélanges de formaldéhyde et d'air à 120° C et sous basses pressions ([1]), il nous a paru intéressant d'étudier le comportement des mélanges ternaires de vapeurs de formaldéhyde avec l'air et un hydrocarbure, ces trois constituants se trouvant généralement en présence au cours de l'oxydation ou de l'inflammation des hydrocarbures.

Afin de pouvoir comparer les résultats à ceux relatifs aux mélanges binaires de formaldéhyde et d'air, nous avons incorporé le troisième constituant (propane ou méthane) à l'air de manière à réaliser un comburant légèrement carburé. Ce mélange, préparé séparément, servait à réaliser les mélanges de formaldéhyde et de comburant de la même manière et avec le même appareillage que pour les binaires formaldéhyde-air. Les mélanges « comburants » suivants ont été utilisés : air + 2,4 % C_3H_8 ; air + 3 % C_3H_8 ; air + 5,4 % C_3H_8 ; air + 7,2 % CH_4 ; air + 9 % CH_4. Dans le dispositif expérimental, déjà décrit ([1]), la propagation de la flamme était ascendante; le critère d'inflammabilité était la propagation totale de la flamme.

La figure 1 résume les résultats obtenus à 120° C avec les mélanges propane-air. Le domaine d'inflammabilité des mélanges de formaldéhyde et d'air sans hydrocarbure est représenté en pointillé. On voit nettement la modification introduite par l'addition du propane à l'air dès la concentration de 2,4 %. Tous les mélanges riches en formaldéhyde, à partir de 30 % sont fortement inhibés. L'ensemble est une famille de courbes évoluant régulièrement au fur et à mesure que croît la proportion de propane. L'inhibition est de plus en plus marquée par le relèvement des pressions critiques. De plus tandis que la forme du domaine d'inflammabilité du formaldéhyde est normale, l'addition d'hydrocarbure conduit à l'apparition d'une courbe à deux lobes, analogue à celle obtenue dans certains cas avec des mélanges binaires d'un hydrocarbure et d'air. Le second lobe est généralement attribué, suivant l'hydrocarbure considéré et les conditions expérimentales (principalement la pression et la température) soit à un second domaine d'inflammabilité ([2]) dû à des conditions

particulières déjà décrites [3], soit à un domaine de flammes froides [4]. Les flammes observées avec les mélanges précédents à l'intérieur du second lobe, sont extrêmement peu lumineuses et visibles seulement dans l'obscurité. Elles ont alors une teinte blafarde et présentent les caractéristiques visuelles des flammes froides. Il faut encore noter que le type de flammes observées dans l'ensemble du domaine dès l'addition d'une faible proportion d'hydrocarbure au comburant, n'est plus celui du formaldéhyde. En effet, tandis que les flammes des mélanges binaires de formaldéhyde et d'air sont rapides et blanches (sauf aux basses pressions

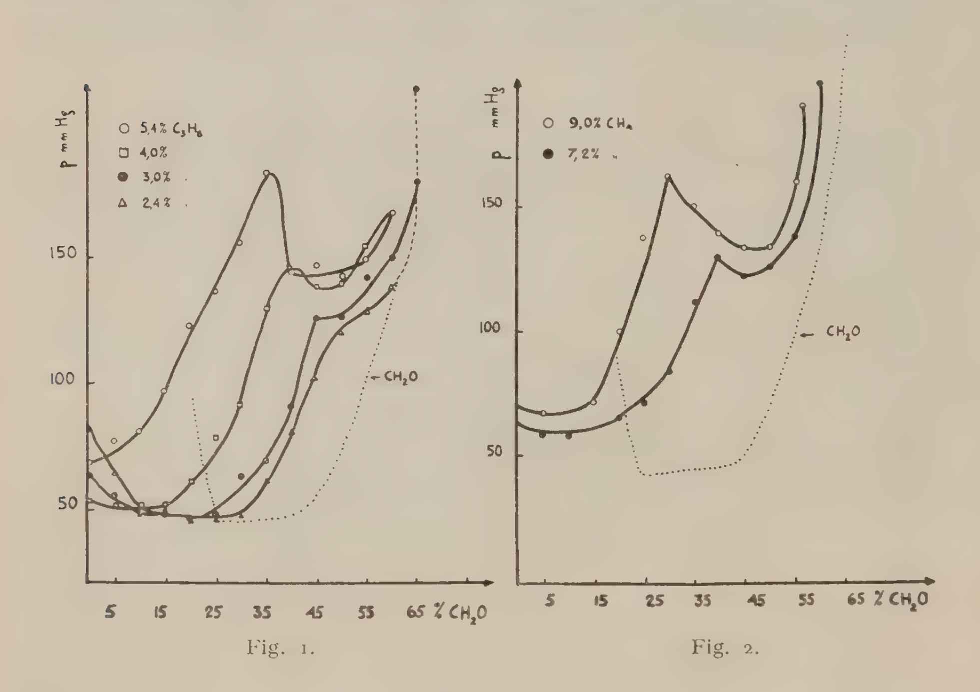


Fig. 1. Fig. 2.

au voisinage des limites où elles peuvent être bleues), celles des mélanges ternaires (formaldéhyde-air carburé) présentent toutes les caractéristiques des flammes d'hydrocarbure. Elles sont violettes à la limite inférieure, deviennent bleues puis vertes au voisinage de la limite supérieure du premier lobe, exactement comme dans le cas d'un mélange hydrocarbure-air. Mais l'addition de quantités croissantes de formaldéhyde modifie le mélange, comme si l'on ajoutait des quantités croissantes de propane. Il semble en fait que dès que le mélange comburant renferme une faible quantité (2,4 %) de propane, c'est le type de flamme de l'hydrocarbure qui l'emporte sur celui du formaldéhyde.

La figure 2 est relative aux résultats obtenus à 120° C avec le méthane qui donne deux courbes analogues aux précédentes, les phénomènes lumineux étant encore semblables à ceux observés avec le propane.

Peu de travaux ont été effectués sur l'inflammabilité du formaldéhyde et de ses mélanges. Vanpée (5) et ses collaborateurs ont observé avec les mélanges riches en formaldéhyde des luminescences et des flammes particulières. Les conditions expérimentales (surtout la température) étant différentes des nôtres, il est difficile de faire un rapprochement. Quoi qu'il en soit il nous semble prématuré de formuler dès maintenant une conclusion quant à l'origine des flammes particulières observées dans le second lobe sous l'influence de l'hydrocarbure incorporé au mélange. L'hypothèse des flammes froides est, pour l'instant et sans nouvelles données expérimentales, difficile à retenir car ni le formaldéhyde (sans hydrocarbure), ni l'hydrocarbure envisagé (sans formaldéhyde), ne donnent des flammes froides dans les conditions de pression et de température où nous avons opéré. En fait on se trouve en présence d'un mélange ternaire où la faible quantité d'hydrocarbure présent peut perturber fortement la pyrolyse induite du formaldéhyde, comme il est également possible que le mélange d'hydrocarbure et d'air subisse l'influence d'un très gros excès de formaldéhyde.

De nouvelles expériences sur ces mélanges ternaires devraient nous permettre de préciser le rôle du formaldéhyde dans la combustion.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) J. LEGRAND, R. DELBOURGO et P. LAFFITTE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1514.
(2) R. DELBOURGO et P. LAFFITTE, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 958.
(3) G. DALMAI, *Thèse*, Paris, et *Rev. Inst. Fr. Pétr.*, 13, 1958, p. 1683.
(4) K. SPENCE et D. T. A. TOWNEND, *Colloque intern. sur la combustion en phase gazeuse*, C. N. R. S., Paris, 1948, p. 113.
(5) M. VANPEE et F. GRARD, *Fuel*, 34, 1955, p. 433.

(*Sorbonne, Laboratoire de Chimie générale.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction du tétrafluorure de silicium par l'hydrure de calcium.* Note (*) de MM. **Paul Hagenmuller** et **Robert de Pape**, présentée par M. Paul Pascal.

Les divers stades de la réduction du tétrafluorure de silicium par l'hydrure de calcium ont été mis en évidence. Au-dessus de 300° C la réaction primaire $SiF_4 + 2\,CaH_2 = 2\,CaF_2 + SiH_4$ est suivie d'une dissociation du monosilane en silicium et en hydrogène, qui donne une méthode de préparation originale du silicium. Au-delà de 500° C, lorsque l'hydrure est en grand excès, le silicium formé donne naissance aux siliciures Si_2Ca et SiCa.

Dans un travail antérieur nous avons montré que l'hydrure de calcium réduit le trifluorure de bore au-delà de 225° C selon la réaction

$$3\,CaH_2 + 2\,BF_3 = 3\,CaF_2 + B_2H_6.$$

Le diborane formé se dissocie, d'autant plus facilement que la température est plus élevée :

$$B_2H_6 = 2\,B + 3\,H_2.$$

Le bore élémentaire est accompagné au-dessus de 700° C d'une petite quantité d'hexaborure due à une réaction secondaire :

$$6\,B + CaH_2 = CaB_6 + H_2.$$

Il en résultait une méthode de préparation du bore, simple, efficace et peu coûteuse [1].

Il était tentant de reprendre cette étude en substituant au trifluorure de bore le tétrafluorure de silicium, dont le comportement est très voisin, bien que son enthalpie de formation soit plus élevée.

Les données antérieures sur la réduction des composés du silicium par les hydrures sont rares. A. E. Furholt, A. C. Bond Jr. et H. I. Schlesinger obtiennent le monosilane par action de $Li\,Al\,H_4$ sur $Si\,Cl_4$ en solution dans l'éther [2]. Bichara [3] réduit la silice par l'hydrure de calcium au-dessus de 500° C; il obtient primairement le silicium, qui réagit avec un éventuel excès d'hydrure pour former des siliciures eux-mêmes réducteurs par rapport à $Si\,O_2$.

Le tétrafluorure de silicium utilisé est obtenu par pyrolyse du fluosilicate de potassium; l'hydrure de calcium est préparé par action de l'hydrogène sur le calcium distillé (Rémy-Genneté) [4].

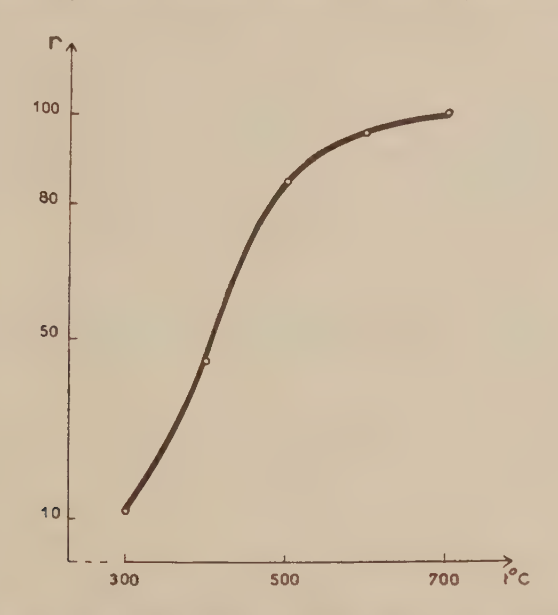
Les thermolyses sont effectuées, soit en enceinte fermée, soit dynamiquement par passage sur l'hydrure d'un courant de $Si\,F_4$ dilué dans l'hydrogène. Les pyrolysats sont étudiés par l'analyse chimique et par voie radiocristallographique; un piège à azote liquide permet de condenser tous les gaz sauf l'hydrogène et d'en effectuer le dosage.

La réaction débute à 250° C. Jusqu'à 300° C elle est essentiellement marquée par la transformation de l'hydrure de calcium en fluorure avec libération de monosilane :

(1) $$SiF_4 + 2\,CaH_2 = 2\,CaF_2 + SiH_4.$$

De très faibles quantités de trisilane Si_3H_8 sont également mises en évidence.

La réaction est lente et très incomplète par suite de l'enrobement progressif de l'hydrure par le fluorure formé. A 290° C par exemple le taux de



conversion de CaH_2 en CaF_2 ne dépasse pas 12 %, valeur atteinte après 24 h de chauffe.

Au-delà de 300° C le fluorure obtenu est mélangé à du silicium provenant d'une dissociation du monosilane dans la masse réactionnelle :

(2) $$SiH_4 = Si + 2\,H_2.$$

Les réactions (1) et (2) donnent alors le schéma global

(3) $$SiF_4 + 2\,CaH_2 = 2\,CaF_2 + Si + 2\,H_2$$

auquel, par utilisation des données thermodynamiques, nous pouvons attribuer à 300° C une variation d'énergie libre $\Delta G = -124{,}4$ kcal.

Avec un excès de 50 % de SiF_4 la pression gazeuse se stabilise au bout de 18 h à 400° C et après 3 h à 700° C; les taux de transformation relatifs à l'hydrure initial sont alors respectivement de 44 et de 99 % (*fig.*).

Le silicium formé est cristallisé dans le système cubique. Le produit obtenu en-deçà de 500° C est noir; il s'éclaircit, lorsque la température

de préparation est plus élevée, pour prendre vers 700° C une teinte bistrée, phénomène qui semble lié à une finesse croissante du grain.

Le silicium est purifié par dissolution du fluorure de calcium dans une solution d'acide perchlorique à 20 % saturée d'acide borique. Les faibles quantités de silice formées au cours de ce traitement sont éliminées à l'acide fluorhydrique.

A partir de 500° C, pour un gros excès d'hydrure de calcium, les siliciures Si_2Ca et $SiCa$ se substituent au silicium. après chauffage prolongé L'excès d'hydrure nécessaire à leur apparition est d'autant moins important que la température est plus élevée. A 700° C Si_2Ca et $SiCa$ apparaissent simultanément pour un rapport moléculaire CaH_2/SiF_4 supérieur à 4; lorsque celui-ci croît, $SiCa$ se renforce par rapport à Si_2Ca; il subsiste seul pour $CaH_2/SiF_4 > 8$. Le composé $SiCa_2$ n'est jamais mis en évidence.

Une étude en fonction du temps montre que Si_2Ca et $SiCa$ proviennent d'une action secondaire de l'hydrure en excès sur le silicium formé

$$(4) \qquad 2\,Si + CaH_2 = Si_2Ca + H_2,$$

$$(5) \qquad Si_2Ca + CaH_2 = 2\,SiCa + H_2.$$

L'hypothèse inverse d'une formation de silicium par l'intermédiaire de siliciures peut d'autant moins être retenue qu'une étude séparée a montré que les réactions

$$(6) \qquad 5\,SiCa + SiF_4 = 3\,Si_2Ca - 2\,CaF_2,$$

$$(7) \qquad 2\,Si_2Ca + SiF_4 = 5\,Si + 2\,CaF_2$$

ne se produisent respectivement qu'à 500 et 700° C et exigent un excès notable de SiF_4.

La réduction du tétrafluorure de silicium par l'hydrure de calcium donne ainsi une méthode de préparation du silicium utilisable dans un large domaine de température et susceptible de donner un produit de grande pureté.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) P. Hagenmuller et R. de Pape, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 114.

(2) A. E. Furholt, A. C. Bond Jr et H. I. Schlesinger, *J. Amer. Chim. Soc.*, 69, 1947, p. 1199.

(3) M. Bichara, *Ann. Chem.*, 1956.

(4) Remy Gennete, *ibid.*, (19), 10, 1933, p. 263.

(*Faculté des Sciences de Rennes,*
Laboratoire de Chimie minérale A.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système eau-hydroxyde de sodium.* Note (*)
de MM. **Roger Cohen-Adad, Aymond Tranquard,** Mlles **Rose Péronne, Paule Negri** et M. **Antoine-Pierre Rollet**, présentée par M. Louis Hackspill.

Cette étude vient compléter, par l'examen des équilibres invariants, le diagramme qu'avait établi Pickering en 1893. On a retrouvé les huit hydrates de la soude observés par cet auteur. Mais les hydrates fractionnaires signalés depuis, ne se sont pas manifestés.

Le système binaire eau-hydroxyde de sodium a été étudié en 1893 par Pickering ([1]) qui a mis en évidence une série considérable d'hydrates, et dressé les différentes courbes de liquidus. Les hydrates sont au nombre de huit [1-2-3,11-3,5-4 (2 variétés), 5 et 7 H_2O]. Plus tard Antropoff et Sommer ([2]) ont ajouté au tracé de Pickering la branche de liquidus qui concerne la soude anhydre.

Récemment Mauret ([3]) a signalé un semi-hydrate $NaOH.0,5\,H_2O$, décelé par thermogravimétrie; puis Wunderlich ([4]) dans une étude de diffraction de rayons X a fait état d'hydrates fractionnaires qui semblent provenir d'une identification chimique peu précise.

Nous avons repris l'étude détaillée du système principalement dans le but de vérifier les mesures de Pickering et de les compléter par la détermination des équilibres invariants négligés par cet auteur.

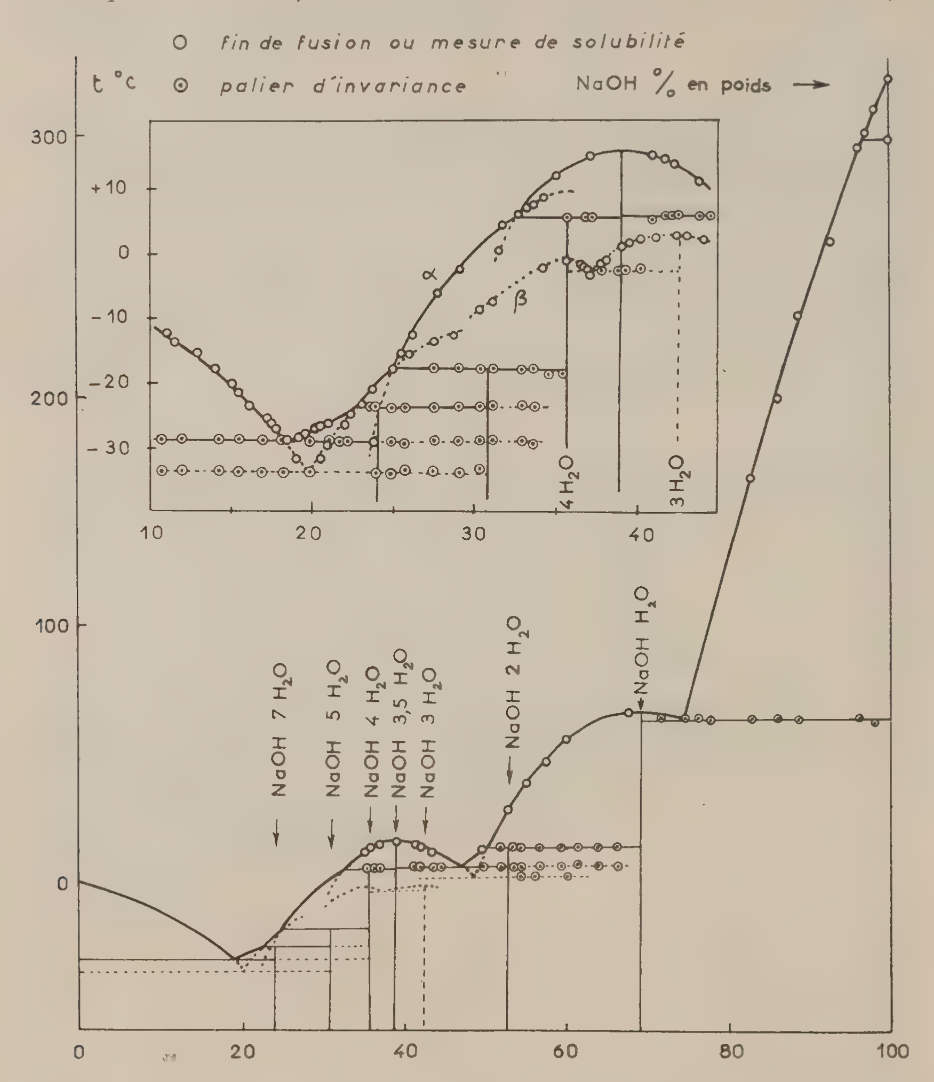
Deux méthodes expérimentales ont été utilisées conjointement : la mesure des solubilités pour le tracé précis des courbes de liquidus; l'analyse thermique par courbes d'échauffement pour la détermination des paliers d'invariance [*voir* étude similaire du système eau-potasse ([5])].

Le binaire eau-soude se caractérise par l'extrême facilité avec laquelle il conduit à des équilibres métastables. Les équilibres stables sont obtenus, le plus souvent, par refroidissement rapide dans l'air liquide ou la neige carbonique, suivi d'un recuit quelquefois très long, à une température moins basse, pour assurer la cristallisation. Les hydrates $NaOH.4\,H_2O\,\beta$ et $NaOH.3\,H_2O$ n'apparaissent qu'à l'état métastable; on les obtient par un refroidissement lent suivi de l'analyse thermique dès que les cristaux sont formés.

Les équilibres liquide-solide ont été étudiés sous la pression atmosphérique jusqu'à la teneur 75 %. Au-delà nous avons opéré sous pression et une soude particulièrement exempte de carbonate (moins de 0,05 %) ([6]) a été utilisée.

Les résultats obtenus sont portés sur un diagramme d'équilibre en fonction de la composition pondérale (*fig.*). Une partie du diagramme est agrandie pour montrer les équilibres métastables observés. Tous les

hydrates obtenus par Pickering sont retrouvés, et le tracé qu'il fit des branches de liquidus se révèle précis. Mais aucun des hydrates fractionnaires indiqués par Mauret ou Wunderlich n'a pu être observé. La zone de composition entre 70 et 100 a notamment retenu notre attention, et



des traitements variés ont été appliqués sans faire apparaître d'accident thermique autre que l'eutexie groupant le monohydrate et la soude anhydre.

Les deux hydrates métastables NaOH.4 H_2O β et NaOH.3 H_2O ont été révélés par l'analyse thermique ainsi qu'une portion de l'eutexie métastable entre ces deux espèces chimiques. Pickering attribuait à la seconde la formule 9NaOH.28 H_2O ou NaOH.3,11 H_2O. Mais il semble difficile de faire un choix entre les formules 3 et 3,11 H_2O. En effet, la courbe de

liquidus présente un dôme très aplati et le maximum ne peut être situé avec précision (*voir* la partie agrandie de la figure). De plus, il n'a pas été possible dans ce travail de dresser le graphique de Tammann de l'eutexie métastable, car cette cristallisation ne peut être obtenue dans des conditions suffisamment reproductibles.

Dans la région comprise entre les compositions 24 et 36 % les équilibres stables montrent une assez grande complexité. L'eutexie stable de — 29° et la transition de — 24° se continuent au-delà de leur limite normale. C'est le processus de cristallisation qui est responsable de cette déformation. L'hydrate 4 H_2O α apparaît le premier lors de la solidification, puis deux réactions de transition se succèdent : formation du 5 et du 7 H_2O. Elles sont toujours incomplètes et une partie de l'hydrate 4 H_2O α subsiste sans avoir pu réagir. Des recuits même prolongés ne parviennent pas à améliorer sensiblement ces réactions.

Dans le tableau suivant sont rassemblés les points caractéristiques stables ou métastables du diagramme :

Nature.	T (°C).	%.	Phases solides.
Eutexie stable	— 29,0	18,50	Glace + 7 H_2O
Eutexie métastable	— 34	19,5	Glace + 5 H_2O
Transition	— 24,0	22,30	7 H_2O + 5 H_2O
Transition	— 18	24,70	5 H_2O + 4 H_2O α
Fusion métastable	— 1,30	35,71	4 H_2O β
Eutexie »	— 3,0	37	4 H_2O β + 3 H_2O
Fusion »	+ 2,6	42	3 H_2O
Transition	+ 5,10	32,40	4 H_2O α + 3,5 H_2O
Fusion congruente	+ 15,90	38,83	3,5 H_2O
Eutexie stable	+ 6,20	47,00	3,5 H_2O + 2 H_2O
» métastable	+ 3,0	48,5	3,5 H_2O + 1 H_2O
Transition	+ 12,9	50,5	2 H_2O + 1 H_2O
Fusion congruente	+ 65	68,96	1 H_2O
Eutexie stable	+ 62	75	1 H_2O + NaOH β
Transformation	+297	–	NaOH β + NaOH α
Fusion	+321	–	NaOH α

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) PICKERING, *J. Chem. Soc.*, 63, 1893, p. 890.
(2) ANTROPOFF et SOMMER, *Z. Phys. Chem.*, 123, 1926, p. 164.
(3) MAURET, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2151.
(4) WUNDERLICH, *Thèse*, Paris, 1958.
(5) COHEN-ADAD et MICHAUD, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2569.
(6) ROLLET, COHEN-ADAD et CHOUCROUN, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 146.

CHIMIE MINÉRALE. — *Expansion du graphite artificiel par insertion de brome.* Note (*) de MM. **François Bloc** et **Albert Hérold**, présentée par M. Louis Hackspill.

Des éprouvettes cylindriques taillées suivant trois directions rectangulaires dans des blocs de graphite artificiel sont soumises à l'action de la vapeur de brome. L'allongement est sensiblement proportionnel à la quantité d'halogène fixé. L'accroissement de volume des blocs de graphite est plus important que celui des cristallites qui les composent.

L'un de nous a tracé les cycles isobares de sorption et de désorption du brome pour plusieurs échantillons de graphite (1). Les différences observées entre ces cycles montraient que l'insertion de brome peut apporter des renseignements quantitatifs sur la structure des graphites. Maire et Méring l'ont effectivement utilisée dans une étude du phénomène de graphitation (2) et nous poursuivons nous-même des recherches dans ce domaine. Nous avons perfectionné notre méthode d'étude isobare de façon à pouvoir mesurer simultanément la quantité de brome fixé par le graphite et son expansion. On opère sur des éprouvettes de graphite artificiel de 100 mm de longueur et de 7 mm de diamètre, auxquelles sont liés des index dont le déplacement est mesuré au cathétomètre.

La différence de température entre le brome liquide et le graphite étant portée en abcisse, on obtient des cycles de même allure lorsqu'on porte en ordonnée soit le taux de brome fixé, soit l'allongement de l'éprouvette.

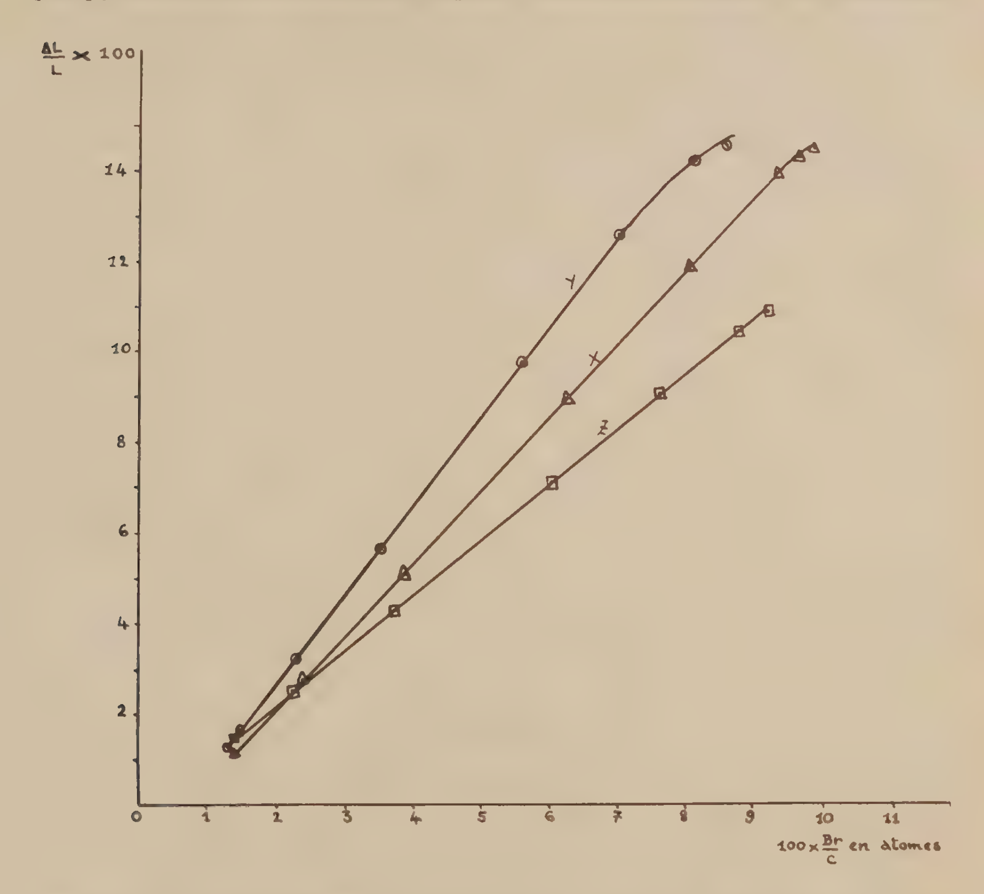
La figure représente la variation de longueur en fonction du taux de brome de trois éprouvettes taillées dans le même bloc de graphite suivant les directions rectangulaires OX, OY, OZ, cette dernière parallèle à l'axe de filage. Ces courbes, relatives à la désorption du brome, ne diffèrent que faiblement de celles relatives à la sorption, qui sont un peu moins régulières. Sauf à leur extrémité, où interviennent vraisemblablement des phénomènes d'adsorption, elles sont sensiblement rectilignes.

Aucun changement de pente ne marque l'existence de la phase intermédiaire de formule idéale $C_{16}Br$, signalée par l'un de nous (1) pour les graphites naturels, et qui, selon Maire et Méring (2), existe aussi pour les artificiels.

Il est intéressant de comparer la dilatation thermique linéaire et cubique du graphite à son expansion par insertion de brome. Pour certains échantillons, les pentes des courbes allongement-taux de brome sont sensiblement proportionnelles aux coefficients de dilatation thermique relatifs aux mêmes directions. Pour d'autres échantillons, cette proportionnalité ne se vérifie pas.

L'accroissement de *volume apparent* d'un bloc de graphite, qu'il soit dû à l'échauffement ou à l'insertion du brome, peut être calculé à partir des

mesures des allongements suivant les axes OX, OY, OZ. L'accroissement de *volume vrai*, c'est-à-dire celui des cristallites peut être calculé dans le cas de la dilatation thermique à partir de la variation des paramètres cristallins. Dans le cas de l'insertion, on peut utiliser les valeurs des paramètres cristallins donnés par Ruedorff [3] pour le composé C_8Br ou procéder par pycnométrie dans le brome liquide. Les deux méthodes ne fournissent



que les valeurs relatives au graphite saturé de brome. Elles nous ont donné des résultats concordants dans le cas du graphite naturel (le volume de C_8Br vaut environ 1,54 fois celui du graphite). Pour les graphites artificiels, la pycnométrie nous a fourni des valeurs un peu fortes, l'excès sur la valeur calculée pouvant atteindre 10 %.

Au cours de la dilatation thermique, l'accroissement apparent de volume est plus faible que l'accroissement vrai, car ce dernier est partiellement absorbé par les pores du graphite. Il en est autrement lors de l'insertion du brome. Nous avons mesuré sur cinq échantillons de graphite pour usages nucléaires des accroissements apparents valant de 1,4 à 2,2 fois l'accroissement vrai. L'insertion entraîne donc la formation d'espaces vides dans

la masse du graphite. Ce phénomène semble d'autant plus marqué que les expansions linéaires suivant les trois axes OX, OY, OZ, s'écartent davantage les uns des autres.

La mesure de l'expansion macroscopique des graphites artificiels au cours de la fixation du brome apporte ainsi sur ces produits des données nouvelles qui complètent celles fournies par les autres méthodes d'étude.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) A. Hérold, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 591; *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 999.

(2) J. Maire et J. Méring, *Proceedings of the third Conference on Carbon*, Buffalo, 1957 (Pergamon Press, 1959), p. 337.

(3) Ruedorff, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 245, 1941, p. 383.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de nouveaux composés acétyléniques du germanium.* Note (*) de M. **Pierre Mazerolles**, présentée par M. Marcel Delépine.

Divers types de dérivés acétyléniques du germanium ont été synthétisés en utilisant, soit la réactivité des organogermanomagnésiens préparés à partir des alcoylgermanes acétyléniques vrais, soit l'action d'un halogénure d'alcoylgermanium sur un magnésien acétylénique.

Les tétra-alcoylgermanes acétyléniques, dont nous avons indiqué récemment ([1]) le mode de préparation, possèdent des propriétés chimiques voisines de celles des alcynes. En particulier, les germanes à fonction acétylénique vraie (dérivés éthynylés et propargylés) donnent, comme les alcynes vrais, un précipité d'alcynure au contact des solutions argentiques ou cuivreuses; ils réagissent également sur les organomagnésiens mixtes au sein de l'éther (ou mieux du tétrahydrofuranne) avec formation de carbure d'hydrogène :

$$R_3Ge{-}C{\equiv}CH + R'MgX \rightarrow R_3Ge{-}C{\equiv}C{-}MgX + R'H,$$
$$R_3Ge{-}CH_2{-}C{\equiv}CH + R'MgX \rightarrow R_3Ge{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}MgX + R'H.$$

Les organogermanomagnésiens mixtes ainsi obtenus, aussi réactifs que les magnésiens classiques, permettent de réaliser de nombreuses synthèses avec un excellent rendement :

— Les aldéhydes conduisent facilement aux alcools secondaires acétyléniques correspondants; ainsi, par condensation du butanal et du magnésien du triéthyléthynylgermane on obtient, après hydrolyse, le triéthylgermyl-1 hexyne-1 ol-3 :

$$(C_2H_5)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}MgBr + C_3H_7CHO$$
$$\xrightarrow{OH_2} (C_2H_5)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}CHOH{-}C_3H_7 + MgBrOH.$$

— Les cétones permettent de préparer de même les alcools tertiaires; par exemple, l'action de l'acétone sur le magnésien précédent conduit au triéthylgermyl-1 méthyl-3 butyne-1 ol-3 :

$$(C_2H_5)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}MgBr + CH_3COCH_3$$
$$\xrightarrow{OH_2} (C_2H_5)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}COH\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix} + MgBrOH.$$

Cet alcool, (É$_1$ 80°; n_D^{20} 1,4686; d_4^{20} 1,0183) assez stable à la chaleur, de déshydrate facilement sous l'action de l'oxychlorure de phosphore en présence de pyridine ([2]) avec formation d'énye :

$$3(C_2H_5)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}COH\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix} + POCl_3$$
$$\rightarrow PO_4H_3 + 3HCl + 3(C_2H_5)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2.$$

— L'action du bromure d'allyle sur les organogermanomagnésiens éthynylés et propargylés conduit à des trialcoylgermyl-pentène-1 yne-4 et hexène-1 yne-4 respectivement :

$$(n\text{-}C_4H_9)_3Ge—C\equiv C—MgBr + CH_2=CH—CH_2Br$$
$$\to (n\text{-}C_4H_9)_3Ge—C\equiv C—CH_2—CH=CH_2 + MgBr_2,$$

$$(C_2H_5)_3Ge—CH_2—C\equiv C—MgBr + CH_2=CH—CH_2Br$$
$$\to (C_2H_5)_3Ge—CH_2—C\equiv C—CH_2—CH=CH_2 + MgBr_2.$$

— Par carbonatation du magnésien du tributyléthynylgermane on obtient, après hydrolyse, l'acide $(n\text{-}C_4H_9)_3Ge—C\equiv C—COOH$ solide, se décomposant par chauffage comme le dérivé isologue du silicium (²).

On peut également préparer commodément des alcoylgermanes à fonction acétylénique par action d'un halogénure d'alcoylgermanium sur un magnésien acétylénique; l'alcool propargylique convient bien pour cet usage, après pyrannylation :

$$C_2H_5MgBr + H—C\equiv C—CH_2O—Pyr. \to C_2H_6 + BrMg—C\equiv C—CH_2O—Pyr.$$
$$(C_2H_5)_3GeBr + Pyr.\,O—CH_2—C\equiv C—MgBr$$
$$\to (C_2H_5)_3Ge—C\equiv C—CH_2O—Pyr. + MgBr_2.$$

L'alcool $(C_2H_5)_3Ge—C\equiv C—CH_2OH$ est libéré de sa combinaison pyrannylée de la façon habituelle (⁴).

Nous avons préparé enfin un dérivé diacétylénique conjugué, le triéthylgermyl-1 hexadiyne-1.3 par l'action du bromure de triéthylgermanium sur le magnésien de l'hexadiyne-1.3 (⁵).

Les constantes physiques des nouveaux alcoylgermanes acétyléniques sont consignées dans le tableau ci-dessous :

				Analyse.					
				C %.		H %.		Ge %.	
	É (°C).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
I.........	95/0,2	1,4723	0,9582	66,07	66,10	10,44	10,35	23,49	23,2
II.........	111/11	1,4815	1,0295	60,33	60,02	9,28	9,29	30,39	30,3
III........	97/23	1,4792	1,0068	58,75	58,71	8,96	8,82	32,28	32,0
IV........	94/3	1,4825	1,1172	50,31	50,40	8,45	8,39	33,79	33,5
V.........	106/1	1,4722	1,0355	56,10	56,80	9,42	9,41	28,26	28,0
VI........	118/5	1,5116	1,0320	60,84	60,87	8,51	8,52	30,65	30,7

(I) $(n\text{-}C_4H_9)_3Ge—C\equiv C—CH_2—CH=CH_2$

(II) $(C_2H_5)_3Ge—CH_2—C\equiv C—CH_2—CH=CH_2$

(III) $(C_2H_5)_3Ge—C\equiv C—C(CH_3)=CH_2$

(IV) $(C_2H_5)_3Ge—C\equiv C—CH_2OH$

(V) $(C_2H_5)_3Ge—C\equiv C—CHOH—C_3H_7$

(VI) $(C_2H_5)_3Ge—C\equiv C—C\equiv C—CH_2—CH_3$

(*) Séance du 24 octobre 1960.

(¹) P. MAZEROLLES, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 856.

(²) J. C. HAMLET, H. B. HENBEST et E. R. H. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. [illegible].

(³) L. L. SHCHUKOVSKAIA et A. D. PETROV, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, nº 8, 1958, p. 983.

(⁴) H. NORMAND et TH. CUVIGNY *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1447.

(⁵) J. B. ARMITAGE, E. R. H. JONES et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1993.

(Faculté des Sciences, Toulouse.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la déshydrogénation par les radicaux libres de certains terpènes azulénogènes.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Morizur** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note, les auteurs ont utilisé le radical libre produit à partir du disulfure de phényle comme agent déshydrogénant de certains sesquiterpènes azulénogènes; en particulier de l'aromadendrène, du guaïol, de l'α-gurjunène, de l'essence de copahu d'Afrique et de la portion sesquiterpénique du géranium Bourbon.

A. Schönberg [1] a prouvé l'existence des radicaux libres possédant un soufre monovalent. On peut les considérer comme le résultat d'une dissociation thermique du disulfure de phényle ainsi que l'indique la réaction

$$C_6H_5-S-S-C_6H_5 \rightarrow 2\,C_6H_5.S^{\bullet}.$$

En présence d'un donneur d'hydrogène le radical libre se réduit en thiophénol. Le donneur est alors déshydrogéné. En appliquant ce principe, M. Nakazaki [2], [3] a réussi avec succès la déshydrogénation de plusieurs composés organiques.

Nous avons appliqué cette méthode au cas particulier de la déshydrogénation de certains terpènes azulénogènes.

La préparation du disulfure de phényle n'offre aucune difficulté particulière. Nous avons adopté la méthode décrite par Wuyts et Cosyns [4], le soufre en fleur est directement introduit dans le bromure de phénylmagnésium. Puis on procède à une hydrolyse dans l'eau glacée, suivie d'une extraction à l'éther. Le disulfure de phényle est séparé par distillation; les rendements sont satisfaisants.

Déshydrogénation de l'aromadendrène en S-guaïazulène. — L'aromadendrène a été isolé par distillations fractionnées successives des portions riches en carbure de l'huile essentielle d'*Eucalyptus globulus*.

Le mélange en proportions équimoléculaires de disulfure de phényle et du carbure sesquiterpénique est chauffé au reflux, pendant 8 h à une température voisine de 250° C. On observe une coloration bleue, qui devient de plus en plus foncée au fur et à mesure de la production d'azulène. Le disulfure de phényle non utilisé dans la réaction est éliminé par essorage. On sépare par distillation sous pression réduite l'azulène qui est ensuite purifié par distillations fractionnées sous vide. Le rendement en S-guaïazulène est de l'ordre de 60 %.

Déshydrogénation du guaïol en S-guaïazulène. — Le guaïol a été isolé par distillations fractionnées de l'huile essentielle de bois de guaïac.

Le mélange équimoléculaire de disulfure de phényle et de guaïol est soumis au même traitement que précédemment. Le rendement en S-guaïazulène est de l'ordre de 60 %.

Déshydrogénation de l'α-gurjunène. — L'α-gurjunène a été isolé par distillations fractionnées de l'huile essentielle de gurjun en suivant la méthode de Pfau et Plättner ([5]).

Le mélange équimoléculaire de l'α-gurjunène et de disulfure de phényle est soumis au même traitement que précédemment. Le rendement en S-guaïazulène est de l'ordre de 60 %.

Déshydrogénation du copaène. — Nous avons utilisé les fractions de tête de l'huile essentielle de copahu d'Afrique. Cette huile essentielle ne renferme que de très petites quantités de copaène. Il nous a été impossible de séparer ce carbure terpénique à l'état pur. Mais ces fractions soumises à la déshydrogénation par le disulfure de phényle donnent une coloration bleue qui est due aux traces de copaène présentes dans l'huile essentielle de copahu d'Afrique.

Déshydrogénation de certaines portions sesquiterpéniques de l'essence de géranium Bourbon. — La fraction sesquiterpénique de l'huile essentielle de géranium Bourbon ($É_3$ 100° C) est soumise à la déshydrogénation par cette méthode. Le rendement en S-guaïazulène calculé à partir de la quantité de disulfure de phényle utilisé est de l'ordre de 20 %.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) A. Schönberg, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 889.

(2) M. Nakazaki, *J. Inst. Polytech.*, Osaka City University, série C 2, n° 1, 1951, p. 19-22.

(3) M. Nakazaki, *J. Chem. Soc. Japan*, n° 74, 1953, p. 403; *C. A.*, 1954, 12017 et 13653.

(4) Wuyts et Cosyns, *Bull. Soc. Chim.*, 29, 1903, p. 689.

(5) Pfau et Plättner, *Helv. Chim. Acta*, 19, 1936, p. 858.

(*École Nationale supérieure de Chimie de Paris,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de l'hydroxyhydroquinone avec l'ammoniaque.* Note (*) de M. **Robert Lantz**, présentée par M. Marcel Delépine.

En solution aqueuse ammoniacale, à la température ordinaire, l'hydroxyle en position 1 du trihydroxy-1.2.4 benzène est rapidement remplacé par un amino. La réaction est beaucoup plus rapide que celle analogue, effectuée sur la phloroglucine. Dans les mêmes conditions, les dihydroxybenzènes et le trihydroxy-1.2.3 benzène ne réagissent pas. On peut expliquer la nouvelle réaction par l'existence d'une forme réactive hydroxydicétonique, probablement ionisée, du trihydroxybenzène.

Le remplacement de l'hydroxyle d'un phénol sous l'action de l'ammoniaque n'est réalisable, le plus souvent, qu'à haute température en présence d'un catalyseur ([1]). Il est cependant connu depuis longtemps ([1]), ([2]) que le trihydroxy-1.3.5 benzène, la phloroglucine, réagit à la température ordinaire avec une solution ammoniacale aqueuse très concentrée pour donner le trihydroxy-3.5 aminobenzène, la phloramine. Le comportement spécial de ce triphénol est généralement attribué à la structure tricétonique qu'il peut prendre, par suite de la présence de ses trois hydroxyles en méta les uns des autres ([1]). La présence de deux de ces substituants, seulement, en mêmes positions relatives est très loin de donner à la résorcine une réactivité comparable.

Nous avons constaté, au contraire, que le trihydroxy-1.2.4 benzène (hydroxyhydroquinone) qui contient aussi seulement deux hydroxyles en méta, réagit à froid très facilement avec une solution aqueuse ammoniacale diluée.

Une solution contenant 12,5 g de ce trihydroxybenzène, 7 g de gaz ammoniac et la quantité d'eau nécessaire pour obtenir un volume de 500 ml est conservée à l'abri de l'air pendant 24 h à 20°. Après l'avoir acidulée avec de l'acide chlorhydrique 10 N, on la distille sous pression réduite d'azote, jusqu'à siccité; on épuise le résidu avec de l'alcool anhydre et l'on évapore celui-ci, également sous pression réduite d'azote. Le nouveau résidu est constitué par du chlorhydrate d'amino-4 résorcine (dihydroxy-2.4 amino-1 benzène) qu'on recristallise dans de l'acide chlorhydrique à 22° Bé.

On identifie ce corps en déterminant sa composition élémentaire et en l'acétylant au moyen d'anhydride acétique, soit sans autre solvant, à 80° en présence d'acétate de sodium sec ([3]), soit en milieu aqueux à froid, en ajoutant du bicarbonate de sodium de façon à terminer l'opération au pH 7 et en extrayant le produit formé par du chloroforme. On obtient dans les deux cas un dérivé triacétylé; celui obtenu par la deuxième méthode, recristallisé dans l'eau, fond à 113°,5 et celui obtenu par la première, recristallisé dans un mélange de benzène et d'heptane normal à 113,5-114°;

le dérivé triacétylé préparé comme ce dernier mais avec un chlorhydrate d'aminorésorcine de comparaison, obtenu par réduction de la nitroso-4 résorcine [4] et recristallisé également dans un mélange benzène-heptane, fond à 114°,5 et le mélange des deux corps à 114-114°,5. Par ailleurs, le chlorhydrate obtenu dans la nouvelle réaction, traité par le chlorure de benzoyle, donne le benzoxy-6 phényl-2 benzoxazole qu'on caractérise par sa composition élémentaire et par son point de fusion de 118° [4], après l'avoir cristallisé dans un mélange de benzène et d'heptane.

La pureté du chlorhydrate cristallisé est établie par chromatographie sur papier effectuée en même temps que celle du chlorhydrate d'amino-résorcine de comparaison, en utilisant comme éluant un mélange benzène, méthanol-alcool isoamylique, acide chlorhydrique 2 N (35, 35, 17,5, 12,5 en poids) et comme révélateur une solution diluée de carbonate de sodium ou une solution de diméthylamino-4 benzaldéhyde dans l'alcool chlorhydrique (réactif d'Ehrlich).

Le trihydroxy-1.2.4 benzène se comporte donc avec l'ammoniaque aqueuse de façon analogue au trihydroxy-1.3.5 benzène car il échange également un de ses hydroxyles contre un groupe amino. Sa transformation est cependant beaucoup plus rapide que celle de son isomère. On le constate sur des solutions ammoniacales identiques des deux corps qu'on acidule après les avoir conservées et qu'on examine ensuite par chromatographie sur papier, en opérant comme il a été indiqué plus haut. Après 1 h de réaction à 20°, le premier a complètement disparu alors que le second est à peine transformé et persiste en petite quantité après huit semaines à 37°.

Les expériences précédentes montrent que l'hydroxyle réactif du trihydroxy-1.2.4 benzène est celui occupant la position 1. Sa réactivité est due à la présence de deux autres groupes identiques, l'un en ortho et l'autre en para. Elle est en effet supprimée si l'une de ces positions n'en comporte pas, même s'il s'en trouve un ailleurs. Dans les conditions de nos expériences, en présence d'ammoniaque, la pyrocatéchine, l'hydroquinone, le pyrogallol ne réagissent pas et les hydroxyles 2 et 4 du trihydroxy-1.2.4 benzènes ne sont pas remplacés; on peut remarquer que ces derniers hydroxyles se trouvent en méta l'un de l'autre, comme ceux de la résorcine, et se comportent comme eux. Les faits précédents ont été établis en examinant par chromatographie sur papier, les solutions des di- et des triphénols après les avoir conservées jusqu'à huit semaines à 37°.

On peut expliquer la réactivité de l'hydroxy hydroquinone comme celle de la phloroglucine, par l'existence d'une forme réactive dans laquelle l'hydroxyle substituable aurait été transformé en oxygène cétonique. Certains faits expérimentaux, sur lesquels nous reviendrons, conduisent à penser que cette forme réactive pourrait être constituée par l'isomère représenté par la formule hydroxycétonique (I) ou mieux par le cation

qui en dérive par perte du proton hydroxylique qui serait stabilisé par l'existence de la mésomérie (II) ↔ (III) :

Trihydroxy-1.2.4 benzène (I) (II) (III)

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) *Voir,* en particulier, HOUBEN WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, 11, n° 1, p. 117 et 160.

(2) HLASIWETZ, *Ann. Chem.*, 119, 1861, p. 202.

(3) VOROTSCHOF et GORKOV, *J. Gen. Chem.*, 2, 1932, p. 421-432, d'après *Chem. Abstr.*, 27, 1933, p. 969.

(4) HEINRICH, *Ber. Chem. Ges.*, 35, 1902, p. 4193.

(*Laboratoires,* 13, *rue Gabriel Péri, La Courneuve, Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la* (±)-5 α-*podocarpanone*-14. Note (*) de MM. **Jacques Delobelle** et **Marcel Fetizon**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La cyclisation acidocatalysée du *o*-méthoxyphényl-1 diméthyl-4.8 nonène-7 ol-4 (II) conduit au (±)-méthoxy-14 podocarpatriène-5α (III) ultérieurement converti en (±)-5 α podocarpanone-14.

Récemment, R. B. Turner (¹) a préparé la (±)-podocarpanone-14 en vue de la synthèse du phyllocladène (I). Ayant entrepris la même synthèse d'une manière différente, nous indiquons ici les résultats acquis dès maintenant. Le magnésien du bromo-3-*o*-méthoxyphényl-1 propane, préparé à partir de 90 g de bromure dans l'éther anhydre, est condensé avec 50 g de méthylhepténone. On obtient après traitement habituel 111 g d'alcool qu'on ne cherche pas à purifier.

5α-Podocarpane — I

Acide polyphosphorique — II — III — HBr — IV — H_2/Ni — CrO_3

15 g de cet alcool brut (II), traités par 150 g d'acide polyphosphorique pendant 2 h 30 mn au bain-marie ont donné après distillation, 7,6 g de carbure $\acute{E}_{0,2}$ 152-155°.

Par dissolution dans le pentane et refroidissement à —60°, on obtient 2,5 g d'un produit cristallisé F 100-110° qui, après deux cristallisations de l'éthanol, donnent le méthoxy-14-5 α-podocarpatriène pur (III).

F 115-116°, λ_m^{EtOH} : 209 mμ (log ε 3,92); 219 mμ (log ε 3,84); 271 mμ (log ε 3,09); 278 mμ (log ε 3,09).

Analyse : $C_{18}H_{26}O$, calculé %, C 83,66; H 10,14; trouvé %, C 83,50; H 10,30.

1 g de cette substance, dans 16 ml d'acide acétique est traité par 4 ml d'acide bromhydrique à 48 % à reflux pendant 14 h sous azote. On chasse la majeure partie des solvants sous vide, puis on chauffe de nouveau pendant 5 h avec 16 ml d'acide acétique et 2 ml d'acide bromhydrique. On obtient 650 mg de phénol, *insoluble dans la soude*. Après chromatographie sur alumine et trois cristallisations dans l'hexane, le phénol pur (IV) fond à 147-147°,5. λ_m^{EtOH} 274 mμ (log ε 3,17); 281 mμ (3,17). Coloration verte au chlorure ferrique.

Analyse : $C_{17}H_{24}O$, calculé %, 83,55; H 9,90; trouvé %, C 83,48; H 10,11.

L'hydrogénation catalytique de 3,6 g de phénol dans 50 ml d'éthanol en présence de deux gouttes de soude 12 N et de nickel Raney W 4 fraîchement préparé à une pression initiale de 100 atm et une température de 170° pendant 3 h, donne 3,54 g d'une gomme contenant encore un peu de phénol. On oxyde directement cette substance par l'acide chromique dans l'acide acétique. La gomme noirâtre ainsi obtenue, chromatographiée sur alumine (activité II) donne 950 mg de cétone cristallisée F 65-70°. Après une recristallisation de l'éther de pétrole à — 40°, puis du méthanol, on obtient la cétone pure F 71,5-72°,5, ν (CO) : 1704 cm^{-1} (nujol). 2.4-DNP. Aiguilles jaunes (chloroforme/méthanol) F 214-215°. $\lambda_m^{CHCl_3}$ 371,5 mμ (log ε 4,32).

Les rendements indiqués sont très probablement susceptibles d'amélioration. L'identité du phénol et de son éther méthylique avec des échantillons authentiques a été établie par la comparaison des spectres infrarouges et l'épreuve du point de fusion de mélange : R. B. Turner a effectué lui-même cette identification.

(*) Séance du 17 octobre 1960.

(1) R. B. TURNER et P. E. SHAW, *Tetrahedron Letters*, 18, 1960, p. 24.

(*Laboratoire de Chimie organique, École Polytechnique, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Sur les subdivisions du terrain houiller du Nord de la France.* Note (*) de M. **Alexis Bouroz**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'état actuel de la connaissance des séries stratigraphiques houillères dans le Nord de la France permet de fixer, d'une façon précise, les limites des différents faisceaux. Les niveaux-limites, soit paléontologiques (goniatites), soit de faciès (niveaux marins), soit pétrographiques (tonstein), connus dans l'ensemble du bassin houiller, permettent des corrélations à grande distance en même temps que la réalisation d'études tectoniques et d'une cartographie très précises.

L'établissement de subdivisions dans un ensemble à faciès continental presque exclusif a toujours constitué un problème difficile, surtout lorsqu'on veut étendre ces subdivisions à une aire paléogéographique importante. La répartition verticale de la flore et de la faune continentales ne permet pas de définir des limites précises utilisables à grande distance pour des faisceaux de veines de houille généralement peu épais. P. Bertrand l'indiquait déjà en 1914 à propos de la subdivision de houiller en assises : « Pour ces motifs, il nous paraît très regrettable d'employer des notations littérales pour désigner des zones végétales, dont les limites sont destinées à demeurer toujours plus ou moins flottantes et indécises » (1). De même, M. F. Stockmans a pu écrire en 1958 : « Les successions de flore ne permettent pas une coupure rigoureuse en assises caractérisées » (2). Aussi, dès 1927, le premier Congrès de Stratigraphie Carbonifère de Heerlen laissait le champ libre en ce qui concernait le Westphalien : « Il va sans dire que la subdivision des Assises A, B et C sera faite dans les diverses régions pour autant que de besoin et en harmonie avec les circonstances locales » (3). Ce sont donc ces « circonstances locales » que nous nous proposons de préciser en les insérant dans les limites des étages et des assises telles qu'elles ont été définies au premier Congrès de Heerlen pour le Nord-Ouest de l'Europe (4). Pour la subdivision en faisceaux, nous garderons les appellations définies antérieurement, soit par l'École géologique Lilloise pour le Namurien et les Westphaliens A et B (5), (6), soit par les exploitants miniers et reprises d'abord par P. Bertrand pour le Westphalien C) (7), en en restreignant parfois l'extension verticale; nous en intercalerons d'autres là où cela nous a paru nécessaire; l'ensemble de nos subdivisions apparaît dans le tableau ci-après.

Il faut remarquer que nous avons volontairement différencié le sommet du Namurien du sommet de l'assise de Flines : l'horizon à *G. subcrenatum* n'a encore jamais été trouvé en France on ne peut que fixer sa position probable, par contre le niveau marin de la Passée de Laure est connu partout dans le bassin et marque la fin de la zone à faciès marins prédominants; c'est donc la seule limite facilement cartographiable. Pour les autres divisions du Namurien, nous avons choisi certains des niveaux

définis par M. J. Chalard [8] en laissant dans l'assise de Bruille le faisceau de Saint-Georges (zone des « murs ») presque purement continental, faisant ainsi commencer l'assise de Flines avec une période de transgression marine caractérisée. Pour subdiviser les assises de Vicoigne et de Bruay, nous avons utilisé des niveaux de tonstein, niveaux pétrographiques extrêmement minces dont la simultanéité de dépôt, pour chacun d'eux, sur l'ensemble du bassin, en fait des niveaux-repère de choix [9], [10], [11]. Enfin, pour l'assise d'Anzin, il était naturel, dans l'esprit du congrès de Heerlen, de prendre comme limite de subdivision, le niveau marin de

Westphalien C Epaisseur : 690 à 1300m	Assise de Bruay	Faisceau d'Edouard	130 à 260m	
				Poudingue d'Edouard
				Tonstein Ulric
		Faisceau de Dusouich	200 à 250m	
				Tonstein Talence
		Faisceau d'Ernestine	220 à 360m	
				Tonstein Patrice
		Faisceau de Six sillons	220 à 620m	
				Niveau marin de Rimbert
Westphalien B Epaisseur : 250 à 880m	Assise d'Anzin	Faisceau de Pouilleuse	100 à 350m	
				Niveau marin de Wingles
		Faisceau de Meunière	130 à 370m	
				Niveau marin de Poissonnière
Westphalien A Epaisseur : 135 à 450m	Assise de Vicoigne	Faisceau de Chandeleur	90 à 240m	
				Tonstein Graziella
		Faisceau de Modeste	30 à 180m	
				Niveau marin de la Passée de Laure
	Assise de Flines	Faisceau d'Olympe	15 à 90m	
				Niveau à Gastrioceras subcrenatum
Namurien Epaisseur : 65 à 700m		Faisceau de Marie	45 à 340m	
				Base du niveau marin à Hudsonoceras proteum
	Assise de Bruille	Faisceau de St Georges	12 à 220m	
				Base du niveau marin à Homoceras beyrichianum
		Faisceau stérile	8 à 140m	
Dinantien	(Calcaire carbonifère)			Horizon à Glyphioceras spirale

Wingles [12]. Cette utilisation des niveaux pétrographiques a permis, pour la première fois, de faire des corrélations certaines d'un bout à l'autre du bassin sur plus de 100 km et de montrer que les veines de houille étaient variables en composition, souvent même transgressives et partant, d'une précision illusoire pour la caractérisation d'un faisceau ou d'une limite de faisceau : parallèlement, nous avons pu constater, par les progrès réalisés dans l'étude de la répartition verticale des flores et des faunes, que l'extension de beaucoup d'espèces-guides était plus grande qu'on ne le pensait et que leur mélange aux anciennes limites ne permettait plus de définir celles-ci avec netteté. L'avantage des niveaux pétrographiques minces et étendus est considérable et permet notamment une précision beaucoup plus grande dans les études tectoniques, ainsi que dans la cartographie du bassin. Mais il est bien entendu que, dans notre esprit, cette méthode n'est valable, pour le moment, que dans une aire paléogéographique

réduite comme le bassin houiller du Nord de la France et que les corrélations à longue distance, de bassin à bassin, doivent rester d'abord basées sur la répartition stratigraphique des flores et des faunes; les corrélations pétrographiques ne doivent s'insérer qu'ensuite dans un ensemble préalablement dégrossi par les méthodes habituelles (il est actuellement possible, dans cet ordre d'idées, de faire la corrélation de certains tonstein entre le Nord de la France et la Ruhr).

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) P. Bertrand, *Ann. Soc. géol. Nord*, 43, 1914, p. 248.
(2) F. Stockmans, 4e *Congrès Intern. de Strat. et Géol. Carb.*, Heerlen, 1958.
(3) *Congrès pour l'av. des état. de strat. carb.*, Heerlen, 1927, Disc. générale, p. XLIII.
(4) *Ibid.*, 1927, Discussion générale, p. XXVII, XXVIII, XXXVIII, XLII, XLIII et XLIV.
(5) C. Barrois et P. Pruvost, *Comptes rendus*, 168, 1919, p. 647.
(6) C. Barrois, P. Bertrand et P. Pruvost, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1285.
(7) P. Bertrand, *loc. cit.*, p. 237.
(8) J. Chalard, *Et. Géol. pour l'Atl. de Top. Sout. H.B.N.P.C.*, Valenciennes, 1960.
(9) A. Bouroz, J. Chalard et P. Dolle, *Ann. Soc. géol. Nord*, 73, 1953, p. 98.
(10) P. Dolle, *Ibid.*, 74, 1954, p. 39.
(11) A. Dalinval et P. Dolle, *Ibid.*, 76, 1956, p. 68.
(12) A. Bouroz, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 2, no 4, Paris, 1960 (séance du 2 mai).

(*Service géologique des Houillères*
du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais.)

GÉOPHYSIQUE. — *La variation magnétique séculaire interprétée comme un « effet Rowland », accompagné de phénomènes d'induction électromagnétique.* Note (*) de M. **Louis Cagniard**, présentée par M. André Danjon.

On s'explique l'allure générale de la variation séculaire dès qu'on imagine qu'une « double couche » électrique tapisse la surface de séparation du noyau et du manteau. Il faut admettre que la conductibilité électrique, dans l'intercouche, est énorme et que la conductibilité moyenne du manteau est de l'ordre de grandeur de celle des électrolytes.

Récemment, j'ai prétendu montrer [1] que la variation séculaire n'est pas le phénomène capricieux qu'on se plait à dire. Elle est directement liée aux fluctuations de la rotation terrestre. Pourquoi donc en chercher plus longtemps l'origine dans une convection capricieuse au sein d'un noyau qui devrait être étrangement fluide ? Pourquoi n'en pas revenir, *moyennant des retouches nécessaires*, à la vieille explication par « effet Rowland » ?

Dès qu'on invoque cet effet, on doit reconnaître qu'on imagine mal, *a priori*, le mécanisme qui serait capable de séparer, dans l'intérieur du Globe, des charges statiques dont l'ordre de grandeur confond l'imagination. Mais, en vérité, espère-t-on découvrir la clef des grandes énigmes du Globe sans avoir à le considérer autrement que comme un gros caillou quasiment inerte ?

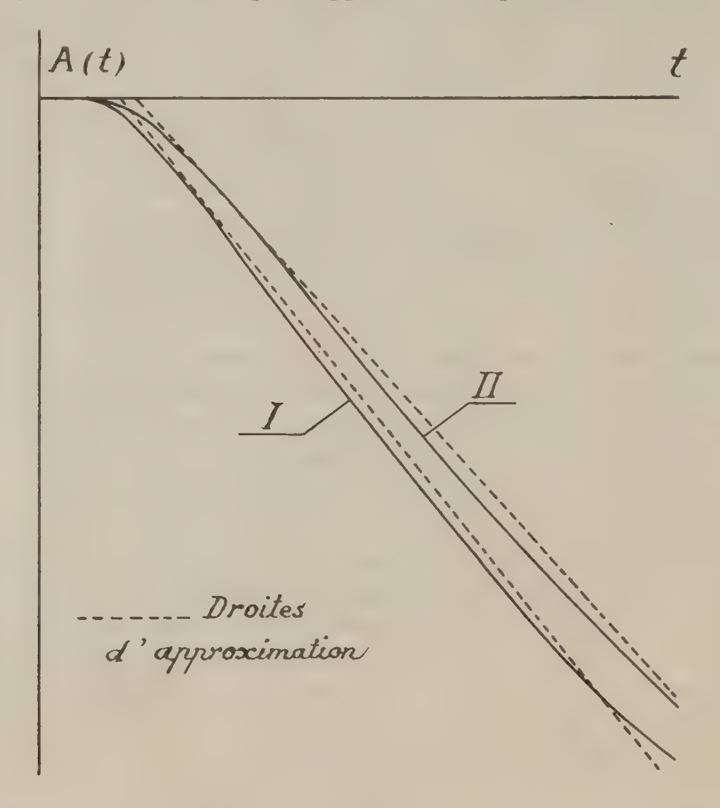
En fait, le champ terrestre n'a jamais pu être expliqué convenablement par l'effet Rowland, car le champ n'est pas expliqué tant que sa variation séculaire ne l'est pas. L'effet Rowland engendre un champ proportionnel à la vitesse de rotation, et ce n'est pas du tout ainsi que les choses se passent. D'autre part, si d'infimes fluctuations relatives de la rotation suffisent à faire varier le champ de quelques centaines de γ, le champ lui-même ne devrait-il pas se chiffrer en milliers d'oersteds ?

Tout devient explicable, au contraire, dès qu'on admet que certaines parties du Globe sont assez conductrices pour que des courants suffisamment intenses y soient induits quand la vitesse de rotation varie. En régime de rotation uniforme, les charges positives et les charges négatives donnent lieu séparément à des champs Rowland énormes, mais ces champs s'équilibrent presque rigoureusement à condition de supposer que les charges sont disposées en « double couche ». Cette double couche ne peut d'ailleurs guère être imaginée autrement que marquant la frontière entre manteau et noyau.

Ce mécanisme de compensation cesse en régime variable, à condition d'admettre que l'intercouche soit assez conductrice pour qu'y puissent circuler des courants induits intenses. Une perturbation électromagnétique

prenant naissance au niveau de la couche interne peut alors exiger plusieurs siècles pour se manifester de façon sensible à l'extérieur de la double couche. Durant ces quelques siècles, on n'a donc affaire qu'à la perturbation issue de la couche externe.

A s'en tenir là, une discontinuité de vitesse se traduirait alors immédiatement par une brutale variation du champ. A cause de l'intercouche conductrice, il n'y aurait quand même pas, au départ, de discontinuité du champ mais la dérivée par rapport au temps serait infinie.



Or la réaction du champ terrestre à toute discontinuité de la rotation n'est ni brutale, ni immédiate. Elle est en retard de quelques mois, le plus souvent de quelques années, parfois même, semble-t-il, de plus d'un siècle, suivant les régions du Globe. Pour mettre d'accord théorie et observation, il va falloir encore attribuer au manteau une conductibilité non négligeable, de l'ordre de grandeur moyen de celle des électrolytes.

C'est alors affaire de calcul symbolique et tout revient à connaître le « facteur de transmission » A (t) de la composante M_i du moment associé. La fonction A (t) n'est autre que la variation de M_i provoquée par une discontinuité unitaire de vitesse qui se produirait à l'instant zéro, persisterait ensuite, modifiant ainsi un régime préexistant de rotation uniforme

autour d'un axe Oz supposé *fixe*. Si la vitesse de rotation $\Omega(t)$ est fluctuante, les variations de M_z s'expriment alors sous la forme

$$M_z = \int^t \mathrm{A}'(t-u)\,\Omega(u)\,du, \qquad \mathrm{A}'(t) = \frac{d}{dt}\mathrm{A}(t). \tag{1}$$

Dans l'intégrale, la limite inférieure, qu'on pourrait appeler $-\infty$ si ce n'était choquant, est supposée remonter assez loin dans le passé pour que soient définitivement éteints, à l'instant t, les effets des fluctuations de Ω les plus anciennes [2].

Il importe de souligner maintenant que la relation empirique approximative [1] de ma Note antérieure équivaut à dire que A (t) s'exprime ainsi

$$\mathrm{A}(t) = \begin{cases} 0 & \text{pour } t \leq \delta, \\ -\dfrac{\gamma}{\Omega_0}(t-\delta) & \text{pour } t \geq \delta. \end{cases} \tag{2}$$

On peut mener les calculs jusqu'au bout quand on attribue au Globe une symétrie sphérique complète. On se donne l'épaisseur e de la double couche, sa conductibilité σ_2 et ses densités $\pm\Sigma$ (couche négative du côté extérieur). On se donne enfin la conductibilité σ_1 du manteau, supposée uniforme [3]. A (t) est alors représentée par la courbe I qui, comme on voit, s'accorde avec les données empiriques *exactement comme il le faut*. L'échelle des abscisses dépend exclusivement de σ_1. Celle des ordonnées dépend en outre des trois autres paramètres, de sorte que l'imagination n'a que trop libre cours pour se faire une idée, serait-elle la plus vague, de leur ordre de grandeur.

Une conductibilité *uniforme* du manteau est fort invraisemblable. Cependant la non-uniformité n'affecte pas l'allure générale du facteur de transmission. A preuve la courbe II qui correspond à un manteau sans conductibilité appréciable, exception faite d'une couche infiniment mince et infiniment conductrice à la base.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1142. S'y reporter pour les définitions.

(2) La Mémoire électromagnétique du Globe est très courte. Elle ne dépasse sans doute pas quelques dizaines de milliers d'années. Le souvenir des gigantesques bouleversements passés, relativement récents pourtant, est définitivement effacé. C'est heureux pour la théorie.

(3) Celle du noyau n'intervient absolument pas dans la question.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Contribution à l'étude minéralogique des sédiments argileux. Discussion des résultats obtenus par la méthode des agrégats orientés.* Note (*) de M. **André Rivière** et Mme **Solange Vernhet**, présentée par M. **Jean Wyart.**

La sensibilité de la méthode des agrégats orientés dépend de la préparation des suspensions à partir desquelles ils sont obtenus. Difficultés relatives à la présence simultanée de kaolinite et de chlorite. Existence possible de minéraux argileux du groupe de la berthiérine dans certains échantillons.

La plupart des vases marines ou lagunaires des régions tempérées de l'hémisphère nord sont caractérisées par une phase argileuse dont les constituants essentiels sont, d'après la plupart des auteurs, l'illite et la kaolinite (ou plus probablement le « minéral des argiles réfractaires » [1]); d'autres minéraux argileux, montmorillonites, chlorites, etc., s'ajoutent parfois aux précédents. Il en est ainsi des vases marines étudiées par mes élèves, C. Duboul-Razavet [2], J.-J. Blanc [3], S. Vernhet [4]. Les résultats obtenus ont été mis en cause par W. Nesteroff [5] qui ne reconnut pas la présence des minéraux kaoliniques dans les vases marines provenant de différentes régions des côtes méditerranéennes françaises. Les études de cet auteur ont été faites au diffractomètre, par la méthode des « agrégats orientés ». L'absence des raies voisines de 7 et 3,5 Å dans les spectres d'agrégats obtenus à partir des sédiments traités par HCl 2N à l'ébullition pendant 1 h l'induisit à nier la présence de la kaolinite (laquelle résiste à ce traitement). Or les auteurs précédemment cités avaient également utilisé la méthode des agrégats orientés, les radiogrammes étant effectués sur film, le traitement acide, consistant en une ébullition de 10 mn dans l'acide HCl concentré était différent.

Nous nous sommes tout d'abord assurés, par quelques essais portant sur des argiles sédimentaires riches en chlorite, de l'équivalence pratique des deux procédés d'attaque acide. Nous avons d'ailleurs retenu le premier, d'emploi moins désagréable, en portant, par précaution, le temps d'ébullition à 1 h 30 mn. Les agrégats orientés obtenus à partir des échantillons ainsi traités, étudiés au diffractomètre (anode fer ou cobalt), n'ont jamais donné de raie à 14 Å (celle-ci disparaissant lorsqu'elle existait avant traitement), tandis que les réflexions voisines de 7 et 3,5 Å ont persisté pour tous les échantillons étudiés au cours du présent travail. Suivant les conceptions les plus généralement admises, ces faits permettraient de conclure, contrairement aux conclusions de M. W. Nesteroff, à l'existence de la kaolinite. On pourrait objecter le fait que certaines chlorites résistent à l'attaque acide [6]. Le fait est incontestable pour diverses chlorites d'origine métamorphiques, même finement broyées, mais, dans ce cas, nous avons retrouvé toutes les réflexions basales, y compris celle à 14 Å. Or, après attaque acide,

nous n'avons jamais retrouvé cette raie dans les spectres d'agrégats donnés par les fractions fines (dimensions de particules inférieures à 0,001 mm) des argiles marines ou lagunaires que nous avons étudiées. Compte tenu de ce fait, la persistance des raies voisines de 3,5 et 7 Å, après attaque acide alors que la raie à 14 Å disparaît (si toutefois elle existe avant le traitement acide) semble difficile à expliquer en l'absence de la kaolinite. Nous avons d'ailleurs vérifié, en ce qui concerne les argiles méditerranéennes étudiées, que les écarts réticulaires correspondant aux réflexions voisines de 7 et 3,5 Å ne différaient pratiquement pas des réflexions de la kaolinite (7,14-7,16 Å) alors que les raies correspondantes des chlorites peuvent s'écarter faiblement, mais nettement de ces valeurs. Il semble donc bien qu'on puisse tenir pour quasi certaine la présence de kaolinite (ou du minéral des argiles réfractaires) dans les vases étudiées. Il reste à expliquer que des résultats différents aient pu être obtenus avec des échantillons récoltés dans les mêmes régions et étudiés par des procédés très voisins. Le fait semble tenir à ce que nous utilisons (depuis très longtemps), pour la préparation des agrégats orientés, des suspensions aussi parfaitement défloculées et dispersées que pour les études granulométriques. Débarrassées par décantation des particules de dimensions supérieures à 0,001 mm, elles sont sédimentées puis évaporées lentement. Il est à noter que les agrégats ainsi obtenus donnent des spectres dans lesquels les raies du quartz sont faibles ou inexistantes, montrant ainsi que ce minéral est moins abondant qu'on ne l'indique généralement dans les fractions fines. Les précautions prises favorisent l'orientation des agrégats, favorisant l'apparition de raies qui, autrement, passeraient inaperçues. Le fait que cette méthode nous ait fréquemment permis de déceler la présence de montmorillonite et quelquefois d'hydrobiotite, alors que M. Nesteroff n'a pas signalé les raies correspondantes à ces minéraux est également significatif.

Des observations antérieures inédites nous ayant permis de penser que la proportion de kaolinite devait être faible, malgré l'intensité des raies correspondantes dans nos spectres d'agrégats, nous avons entrepris quelques déterminations quantitatives. En opérant dans de bonnes conditions de similitude granulométrique, nous avons constaté que la proportion de kaolinite susceptible de donner les raies observées avec leurs intensités relatives, ne dépassait pas 3 % de la masse de la fraction fine et pouvait être inférieure à cette valeur. Il n'est pas étonnant qu'après ébullition dans l'acide chlorhydrique qui disloque les particules, des quantités aussi faibles ne puissent être mises en évidence, même par la méthode des agrégats orientés lorsque ceux-ci ne sont pas préparés à partir de suspensions très soigneusement dispersées et défloculées.

La faible proportion des minéraux kaoliniques explique pourquoi ceux-ci ne peuvent être mis en évidence par l'analyse thermique, d'autant plus d'ailleurs que la présence des ions alcalins et alcalino-terreux apportés par les illites tend à faire disparaître les crochets exothermiques (6).

Il y a d'ailleurs lieu de remarquer qu'il existe un minéral magnésifère et ferrifère, la berthiérine (7), dont la structure serait voisine de celles de l'antigorite et de la kaolinite, avec un écart réticulaire (7,10-7,12 Å d'après nos mesures) un peu plus faible que celui de celle-ci. Sur un échantillon dû à l'amabilité de Mlle Caillère, nous avons pu constater que la berthiérine est détruite par ébullition avec HCl 2N comme les chlorites et par chauffage à 530° comme les kaolinites. Il est donc risqué de diagnostiquer systématiquement « chlorite » quand en l'absence des réflexions à 14 et à 4,74 Å, avant aussi bien qu'après chauffage, les raies voisines de 7 et 3,5 Å disparaissent par attaque acide *et* par cuisson. En pareille occurrence, il semble logique de penser à la berthiérine ou tout au moins à un minéral présentant une structure voisine. De tels minéraux qu'il est évidemment difficile de mettre en évidence lorsqu'une vraie chlorite est présente sont peut-être moins rares qu'on ne le pense généralement. Nous avions déjà identifié un minéral de ce genre, il y a quelques années (observation inédite) dans une argile rouge des grands fonds océaniques communiquée par H. Pettersen et dans une argile de la mollasse suisse remise par l'Institut de Céramique. La liqueur résultant de l'attaque de la première était riche en magnésium. Un chercheur helvétique, J.-P. Vernet (7), au cours d'un travail effectué au Laboratoire de Sédimentologie de la Sorbonne avait également retrouvé les mêmes résultats sur plusieurs échantillons provenant également des formations mollassiques de son pays (8).

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) C. Duboul-Razavet, *Mém. Soc. géol. Fr.*, 35, n° 76, 1956, p. 181.

(2) J.-J. Blanc, *Thèse*, Masson, Paris, 1958, p. 115.

(3) S. Vernhet, *Thèse manuscrite*, Paris, 1955, p. 77.

(4) W. Nesteroff, *Thèse manuscrite*, 1959.

(5) S. Caillère, St. Hénin et L. Turc, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 383, et St. Hénin et S. Caillère, *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 684.

(6) J. Lucas, T. Camez et G. Millot, *Bull. Serv. Carte géol. Als.-Lorr.*, 12, 1959, p. 21.

(7) S. Caillère et St. Hénin, *Bull. Gr. Fr. des Argiles*, nouv. série, 6, 1949, p. 23.

(8) J.-P. Vernet, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1129.

(*Laboratoire de Sédimentologie, Faculté des Sciences, Paris.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Mesures de courants au voisinage du fond.*. Note (*) de MM. **Vsevolod Romanovsky** et **Jean Le Floch**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Nous avons effectué depuis mars 1959 des mesures systématiques de courant près du fond entre le littoral avoisinant Antibes et la Corse. Des mesures préliminaires à faible profondeur ont permis de mettre au point l'appareillage nécessaire. Nous ne donnerons ici que les résultats des mesures faites au large, par des profondeurs supérieures à 1000 m.

Le « courantomètre » utilisé est un « courantomètre Ekman ». Ce type d'appareil fonctionne de la façon suivante : une hélice entraîne un compte-tours; un messager envoyé le long du câble de suspension du « courantomètre » débloque l'hélice (instant zéro); un second messager envoyé quelques minutes après (en général, 30 mn pour les mesures ici présentées) bloque de nouveau l'hélice. D'après le nombre de tours du moulinet et compte tenu de l'étalonnage, on peut calculer la vitesse du courant. Lorsque l'hélice fait 20 tours, une bille libérée tombe au centre d'une gouttière portée par une aiguille aimantée et aboutit dans un réceptacle comportant des cases numérotées de 0 à 360, ce qui permet de déterminer la direction du courant.

Pour les mesures près du fond que nous présentons ici, l'appareil Ekman était suspendu dans un cadre parallélépipédique de 2,50 m de hauteur et de 1,60 m de largeur à la base. Lorsque ce cadre est posé sur le fond, l'axe de l'hélice se trouve à 0,80 m du fond. Le dispositif de déclenchement des messagers est le suivant : le cadre est descendu à l'aide d'un câble de « nylon »; lorsque l'appareil touche le fond la tension du « nylon » s'annule, ce qui permet, par un système de contre-poids, de libérer le premier messager qui débloque l'hélice de l'appareil Ekman. En surface un flotteur est amarré sur le câble de « nylon », de façon à ce que celui-ci ne fasse aucune traction sur le cadre; le bateau se maintient à proximité du flotteur. Après 30 mn (ou plus, suivant les cas) on remonte l'appareil. A l'instant où celui-ci quitte le fond, un des pieds du cadre coulisse et libère le second messager, bloquant l'hélice.

Les mesures présentées dans le tableau ont été faites au large par des profondeurs atteignant d'une façon générale 2 500 m. Les profondeurs indiquées ne sont qu'approximatives, le câble de « nylon » présentant sous tension une certaine élasticité, ce qui fausse évidemment les indications de la poulie compteuse.

Nous n'avons trouvé pour les vitesses de courant que des valeurs extrêmement faibles qui se situent à la limite de sensibilité de l'appareil Ekman.

Date.	Heure.	Position Latitude.	Position Longitude.	Profondeur (m).	Courant à 80 cm du fond. Vitesse (cm/s).	Courant à 80 cm du fond. Direction (°).
27 avril 1959...	18h 00m-18h 30m	43° 05′	7° 55′	2 500	6	200
5 juin 1959...	16 30-17 00	43 24	7 47	2 050	3	120
	21 10-21 40	43 11	8 00	2 500	0	–
9 » » ...	10 55-11 25	43 22	7 24	2 200	0	–
24 » » ...	18 50-19 40	43 16	7 36	2 500	2	245
26 » » ...	11 25-12 10	43 14	7 24	2 250	0	–
	16 20-17 10	43 06	7 36	2 500	0	–
	21 20-21 55	43 01	7 44	2 500	0	–
9 juillet » ...	14 00-14 50	43 28	7 31	2 100	3	90
21 » » ...	16 45-17 25	43 26	7 20	1 750	2	110
29 » 1960...	18 20-18 50	42 48	8 22	2 000	4	200
12 sept. » ...	19 05-19 50	43 01	8 01	2 500	0	–
13 » » ...	14 30-15 00	42 40	8 37	1 100	3	260
14 » » ...	15 40-16 15	43 00	8 01	2 500	0	–

Les résultats des mesures montrent que, d'une façon générale, le courant près du fond est presque nul; lorsqu'il est mesurable, il est dirigé à l'opposé du courant de surface, ce qui est en accord avec ce que nous savons de la circulation marine dans la région étudiée. Les valeurs nulles ont été trouvées dans la zone centrale, celle où le fond est sensiblement plat.

(*) Séance du 24 octobre 1960.

OCÉANOGRAPHIE. — *Bilan thermique et conditions de genèse des inlandsis.* Note (*) de M. **Pierre Bellair**, présentée par M. Jacques Bourcart.

La mer contient la réserve de calories qui permet la fonte de bordure de l'inlandsis antarctique. Un bilan thermique global montre que la réserve thermique marine n'équilibrait pas la réserve frigorifique des inlandsis lors des maximums glaciaires si elle n'était pas supérieure à la réserve actuelle. D'où une hypothèse sur l'origine première des glaciations quaternaires et le mécanisme de leurs variations.

L'approche de l'Antarctique, même lorsque, comme en Terre Adélie, la barrière de glace correspond plus ou moins à une bordure continentale ou semi-continentale (îles en avant d'un continent présumé), suggère irrésistiblement que la fusion bordière des glaces est entièrement due à la mer. C'est très net sur la falaise de glace de la calotte adélienne, sans fusion atmosphérique et qui ne vèle qu'en blocs de petite taille éclatant souvent au contact de l'eau. Ce l'est évidemment des grands icebergs détachés des langues glaciaires : bien que dérivant vers le Nord dans des régions où les températures atmosphériques sont plus favorables à la fonte, 5/7e à 9/10e sont immergés.

Quant au chasse-neige qui emmène chaque année à la mer de l'ordre de 35 à 40 millions de tonnes par kilomètre de côte [1], c'est encore l'eau qui absorbe la majeure partie de ses frigories.

Il n'en allait pas de même, au cours du Quaternaire, pour les inlandsis septentrionaux dont la majeure partie se terminait sur le continent; ceci fait qu'on ne pourra jamais, de l'étude de l'Antarctique, inférer avec une totale certitude le fonctionnement évolutif de ces masses glaciaires anciennes.

Le fait que l'inlandsis antarctique arrive à la mer sur la quasi-totalité de son pourtour suggère de comparer la réserve thermique des mers à la réserve frigorifique que représente la glace antarctique.

Lorsque Goldschmidt estimait, il y a plus d'un quart de siècle, que chaque centimètre carré de la surface terrestre disposait de 273 l d'eau dont 4,5 l de glace, les dimensions massiques de la glace groenlandaise et antarctique étaient sous-estimées. Mais, même avec cette donnée, la glace représentait encore 1,7 % de l'eau des mers. Il faut au moins doubler et il y a donc plus de 3 l de glace pour 100 l d'eau de mer. En raison de la densité plus faible, nous pouvons adopter 3 kg de glace pour 100 kg d'eau et rester ainsi en dessous de la réalité probable. Cette glace est à une température voisine de — 30° C, d'après les observations récentes. Il faut donc, pour fondre 3 kg de glace, 285 kcal $[3 \times (80 + 0{,}5 \times 30)]$ que devront fournir les 100 kg d'eau. La fusion des glaces polaires provoquerait donc un abaissement de la température des mers de 2°,85.

La température moyenne des mers a été chiffrée à + 3,25° C, mais c'est une approximation probablement trop forte et de toute façon, cela signifie que la réserve thermique que représentent les océans en face des inlandsis actuels est étonnamment faible. Elle serait certainement insuffisante si la proportion glace/eau de mer montait à 7 ou 10 %, ce qui a sans doute été le cas au maximum des glaciations quaternaires [2] : à 7 %, l'abaissement serait de 6°,35 et à 10 % de 9°,5. Même en tenant compte de l'abaissement du point de congélation (— 1°,9) de l'eau de mer, on serait loin du compte.

Il n'est donc pas absurde de considérer globalement la glace polaire et surtout la glace antarctique comme le régulateur de la température moyenne des mers, bien qu'il s'agisse d'une considération statique. Le témoin tangible en est la position de la *convergence* antarctique : celle-ci tend à se déplacer vers les latitudes élevées lorsque la réserve thermique augmente, mais la fusion bordière s'accélérant libère des frigories qui tendent à nouveau à l'éloigner du pôle.

Un tel système ne peut s'établir qu'à la condition que l'inlandsis arrive partout à la mer, en débordant nettement le continent sur lequel il a pris naissance; la réserve frigorifique des banquises est négligeable (à la fois par son faible volume et sa température moins basse) comme l'est celle d'un inlandsis type groenlandais dont la majeure partie du front reste continentale et fournit aux mers surtout de l'eau.

Pour qu'un inlandsis soit dans cette position, il faut que le continent qu'il recouvre soit sensiblement centré sur le pôle et de taille adéquate (sans doute en dedans du cercle polaire) : les deux ouvertures du « diabolo » antarctique (mers de Weddell et de Ross), seules zones où, malgré les plate-formes de glace, la mer libre peut dépasser vers le pôle le soixante-douzième parallèle, sont la preuve de cette nécessité du continent pour accroître vers les basses latitudes la taille de l'inslandsis.

C'est seulement lorsque la répartition des terres et des mers donne cette possibilité que peut s'installer sur un pôle une calotte importante à interaction marine : lorsqu'elle a grandi au point de déborder le continent originel et de contrôler ou d'épuiser la réserve thermique des mers, l'évolution d'un ou plusieurs inlandsis vers l'autre pôle accroît le déséquilibre, bien que cette évolution dépende en majeure partie des conditions atmosphériques et non pas marines, au moins apparemment. On conçoit qu'un tel système soit particulièrement instable et permette des alternances de glaciations et de périodes « chaudes » au gré des variations de précipitations engendrées par la modification de répartition des aires anticycloniques, au gré aussi de variations, même minimes, d'activité solaire, ou même de légères variations de répartition des transports de chaleur à la surface du géoïde se répercutant sur la réserve thermique des mers.

Cette notion permet d'expliquer l'absence de glaciations durant de longues périodes : aucun continent n'était convenablement centré sur l'un des pôles et le phénomène ne se déclenchait pas; l'équilibre thermique du globe était réalisé avec des mers à température mieux répartie, à tranche superficielle d'eau chaude peut-être plus épaisse et plus étendue et les banquises polaires d'hiver étaient dès lors aisément fondues en été.

La présence de deux continents simultanément centrés sur les deux pôles amènerait deux glaciations généralisées extrêmement importantes, à fusion marine après la période d'établissement, comme le Quaternaire n'en a pas connu.

En résumé, dans une telle théorie, les glaciations quaternaires septentrionales auraient leur cause première au pôle sud par l'installation d'un inlandsis représentant une réserve de frigories voisine de la réserve thermique des mers, enfonçant le continent par jeu isostatique et vélant intégralement à la mer.

Tout cela ne préjuge pas des variations d'ordre climatique qui interfèrent largement sur ce schéma simplifié : établissement de zones de faibles précipitations, autocalyse d'altitude, non plus que du simple fait que l'augmentation de taille de la calotte accroît la surface de contact avec les eaux marines, surtout lorsque les plate-formes de glace dépassent le bord du plateau continental, et limite donc son accroissement. On ne discute pas non plus la question de l'importance de la réserve thermique des mers avant les glaciations en fonction de sa valeur actuelle et si, comme on peut le soupçonner, les glaciations quaternaires ont épuisé une réserve accumulée durant une période antérieure extrêmement longue.

Notons enfin combien, dans une pareille éventualité, sont aléatoires la recherche de glaciations quaternaires successives en Antarctique (ce seraient plutôt de simples variations bordières), et plus encore la démonstration de leur synchronisme éventuel avec celles de l'hémisphère nord.

(1) F. Loewe, *Études de glaciologie en Terre Adélie*, Hermann, Paris, 158 pages.
(2) A. Cailleux, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 4, 1954, p. 243-255.

(*Laboratoire de Géologie du S. P. C. N., Faculté des Sciences, 1, rue Guy de la Brosse, Paris, 5e.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Affleurement sous-marin de vases pliocènes dans la baie des Anges (Nice).* Note (*) de M. **Maurice Gennesseaux** et Mme **Yolande Le Calvez**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Au cours de l'été 1960, deux carottages (C 119) tentés sur l'interfluve séparant le canyon du Var de celui du Paillon (*voir* carte), n'avaient rapporté que quelques centimètres de vase très dure. Nous avions dit, dans une précédente Note (1), que la présence de Foraminifères remaniés du Pliocène nous avait fait admettre la proximité, en profondeur, des argiles bleues de cet âge.

Nous avons effectué depuis plusieurs dragages dans cette région, dont les deux principaux sont :

626 : dans le lit du canyon du Var. Profondeur : 1100 m.

627 : en remontant le flanc gauche du canyon du Var. Profondeur : 900 à 800 m.

Le dragage 626 a rapporté quelques galets calcaires et un galet de vase compacte.

Le dragage 627 nous a donné de la vase molle de paroi contenant de nombreux galets de vase, une argile gris-bleu extrêmement dure où la drague s'est ancrée, et quelques galets calcaires.

La détermination des Foraminifères a été faite sur trois échantillons :

627 (*Vase bleue compacte*) : Foraminifères très abondants; les formes pélagiques sont réparties en un petit nombre d'espèces extrêmement riches en individus. Citons par exemple :

Globigerina bulloides et *G. inflata*,
Globigerinoides conglobatus et *G. sacculifer*,
Sphæroidinella dehiscens,
Orbulina universa et *O. bilobata*,
Globorotalia menardii et *G. hirsuta*;

les formes benthiques comprennent de très nombreuses espèces représentées par un petit nombre d'individus; nous mentionnerons ici :

Lagenodosaria sublineata,
Marginulina hirsuta,
Dimorphina tuberosa,
Siphonodosaria adolphina,
Plectofrondicularia inæqualis et *P. gemina*,
Siphonina tuberculata;

(*Galet de vase prélevé dans la vase molle*) : parmi les formes pélagiques nous citerons :

Orbulina universa, *O. bilobata*, *O. suturalis*,
Globigerina bulloides,
Globigerinella æquilateralis;

les formes benthiques sont moins abondamment représentées; mentionnons :

Siphonina tuberculata,
Dimorphina tuberosa,
Siphonodosaria adolphina et *S. hispida*,
Uvigerina rutila et *U. pygmea*.

626 (*Gâlet de vase*) : les Foraminifères y sont très abondants. Les formes pélagiques, très nombreuses, sont analogues à celles des échantillons précédents. Parmi les formes benthiques nous citerons :

Vaginulina margaritifera,
Plectofrondicularia inæqualis,
Siphonodosaria adolphina,
Siphonina plano-convexa et *S. tuberculata*,
Anomalina helicina.



L'aspect de ces sédiments (dont la fraction > 40 μ est un très fin sablon quartzeux, avec des pélites, mica, un peu de glauconie, de pyrite, et des traces de limonite) et surtout sa faune, décrite ci-dessus, nous permettent d'affirmer son âge pliocène et très probablement plaisancien.

Les dragages nous ont montré que l'épaisseur de vase molle sur le flanc ouest était inférieure à 15 cm. La teneur en eau, supérieure à 100 % du poids sec dans cette couche superficielle, tombe brutalement à moins de 30 % dans la vase ancienne. L'abondance de galets de vase pliocène dans les sédiments d'éboulement actuels indiquerait une érosion récente

des rives. De même, la présence de galets de vase au milieu des galets du lit du Var sous-marin et l'absence de vase molle confirment l'existence de courants marins dans les thalwegs, fait souvent suggéré par M. Bourcart.

Enfin, grâce à ces résultats, nous pouvons admettre que cette arête, qui sépare les deux canyons de la Baie des Anges, est entièrement constituée de cette vase ancienne, dont la résistance à l'érosion a donné cet aspect remarquable de la topographie sous-marine, et témoigne de l'âge post-pliocène du dernier creusement des canyons sous-marins du pays niçois.

De nouveaux dragages permettront de vérifier si d'autres reliefs de la pente continentale de cette région ont une constitution analogue.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) J. Bourcart, M. Gennesseaux, E. Klimek et Y. Le Calvez, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1443.

(Laboratoire de Géologie sous-marine, Sorbonne et Station Océanographique de Villefranche-sur-Mer, Alpes-Maritimes.)

ALGOLOGIE. — *A propos des phénomènes nucléaires de la reproduction chez* Enteromorpha Linza *(L.) J. Ag.* Note (*) de M. **Bernard Comps**, transmise par M. Pierre Dangeard.

L'*Enteromorpha Linza* (L.) J. Ag. est une espèce haplobiontique dont le nombre chromosomique 10 se transmet directement aux zoospores, sans réduction chromatique. La sporogenèse se présente comme une série de mitoses au sein de chaque cellule reproductrice, tandis que celle des Ulvacées à alternance de générations est le siège de la méiose.

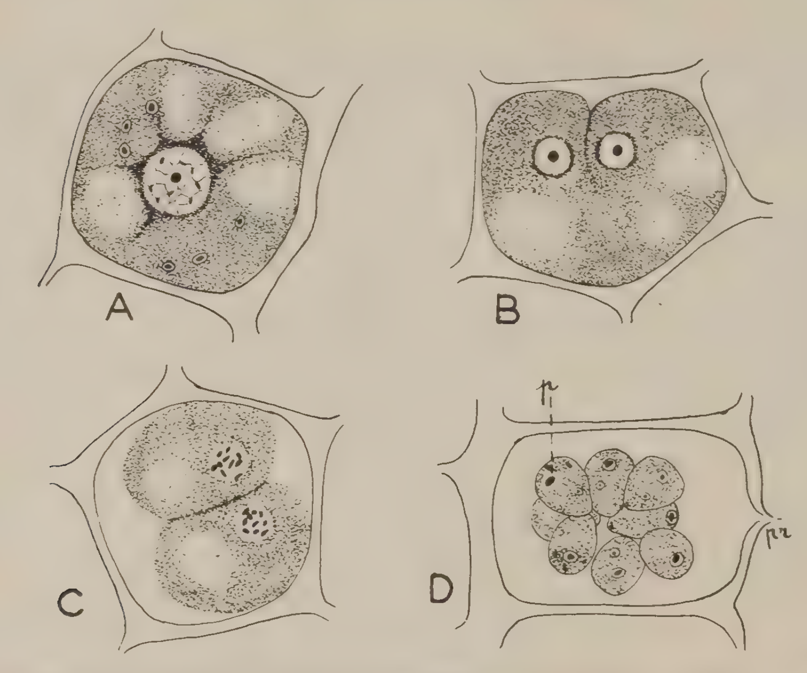
Les recherches cytologiques sur le noyau et la caryocinèse des Ulvacées sont peu nombreuses, limitées à l'étude de quelques espèces typiques. N. Carter, en 1926 [1], publiait un Mémoire décrivant la cytologie du cycle de reproduction de deux espèces à alternance de générations : *Ulva lactuca* (L.) et *Monostroma latissimum* (Kütz.) Wittr. Le nombre chromosomique déterminé par cet auteur, $2n = 20$, était identique pour les deux espèces. En 1934, B. Föyn [3] reprenait une étude semblable sur *Ulva lactuca* (L.), déterminant un nombre chromosomique $2n = 26$. Enfin, une espèce du genre *Enteromorpha* [*E. compressa* (L.) Grev. var. *lingulata* (J. Ag.) Hauck] a fait l'objet d'une publication de K. R. Ramanathan [4]. Cet auteur décrit notamment les détails de la méiose et détermine un nombre chromosomique $2n = 20$.

Ces quelques recherches concernent uniquement des espèces à alternance de générations. La présente Note a pour but de décrire les phénomènes nucléaires de la reproduction et de déterminer le nombre chromosomique chez une espèce d'Ulvacées dont le cycle est représenté uniquement par des sporophytes. L'*Enteromorpha Linza* (L.) J. Ag. en est un exemple bien connu.

Une mise au point sur *E. Linza* a été réalisée récemment par P. Dangeard [2], donnant une description complète de l'espèce et de son développement. L'*E. Linza* que nous avons récolté à Arcachon (Gironde) présente des cellules relativement grandes (de 10 à 25 μ). Le chromatophore est pourvu d'un ou deux pyrénoïdes très gros (4 à 7 μ de diamètre dans la cellule au repos). Le noyau atteint parfois 3 μ de diamètre et renferme un nucléole arrondi, seule structure observable dans un noyau au repos, *in vivo*.

La sporogenèse se produit essentiellement la nuit, entre 21 et 3 h du matin. Elle se manifeste par un accroissement important de la taille du noyau qui peut atteindre 3 à 4 fois son volume initial (*fig.* A). La prophase de la première division ne présente aucun caractère de méiose. Le réseau chromatique, jusqu'alors invisible, apparaît sous forme de fins filaments enchevêtrés portant de petits amas chromatiques dont l'organisation ultérieure donnera naissance à des chromosomes individualisés. Dès le

début de la prophase le pyrénoïde se décolore progressivement pour disparaître généralement à la métaphase. C'est seulement dans les zoospores qu'on peut, à nouveau, observer de petits pyrénoïdes qui semblent s'être formés *de novo*. Le nucléole disparaît généralement dès que les chromosomes commencent à s'organiser en plaque équatoriale.



A. Prophase de la première division sporogénétique; le pyrénoïde a disparu, remplacé par de petits corpuscules très colorés. B. Formation du premier septum transversal. C. Stade à deux *primordia*; plaques équatoriales montrant chacune 10 chromosomes. D. Stade à huit *primordia*; un pyrénoïde formé *de novo* est apparu dans chacune d'entre elles (× 2 050).

p, pyrénoïde; pr, protubérance et orifice de sortie des zoospores.

Les plaques équatoriales de la métaphase permettent d'observer, en vue polaire, un maximum de 10 chromosomes. D'autre part, l'observation cytologique de jeunes plantules nous a permis d'observer un nombre de chromosomes voisin ou égal à 10. Le nombre exact n'a pu être déterminé, dans ce cas, en raison de la taille extrêmement réduite des éléments chromatiques. Néanmoins, la sporogenèse nous donnant un nombre de chromosomes égal à 10, il est très probable que ce nombre est également celui des cellules somatiques.

L'anaphase ainsi que la télophase ressemblent en tous points aux phases correspondantes d'une mitose ordinaire. Il est parfois possible d'observer un fuseau achromatique. A la fin de la télophase se forme un septum transversal légèrement courbe, débutant du côté où se trouvent les noyaux-

fils et gagnant progressivement vers le côté opposé où se situe le chromatophore (*fig.* B).

La première division, semblable à une mitose ordinaire, conduit à la formation, au sein de chaque cellule reproductrice, de deux *primordia* égaux ou légèrement inégaux.

La sporogenèse se poursuit sans intervalle de repos. Les deux *primordia* formés (*fig.* C) vont subir successivement deux nouvelles mitoses semblables à la première, conduisant à un stade à huit *primordia* (*fig.* D). A ce stade, les *primordia* subissent une maturation les transformant en zoospores libérées au cours de la matinée suivante.

Les phénomènes nucléaires de la sporogenèse chez *E. Linza* se résument donc par une série de mitoses au sein de chaque cellule reproductrice. L'espèce étant haplobiontique, se reproduisant sans intervention de gamètes haploïdes, il était logique de penser que la méiose n'intervenait pas dans le cycle de cette algue. Son étude cytologique le confirme. Nous n'avons, en effet, jamais observé de stades méiotiques, ce qui nous permet de conclure qu'il n'y a pas de réduction chromatique chez cette espèce. Le nombre chromosomique 10 se transmet aux zoospores qui, à leur tour, germent en un nouvel individu ayant le même nombre de chromosomes.

Nous avons repris cette étude pour comparaison chez *Enteromorpha compressa* (L.) Grev., espèce à alternance de générations chez laquelle la sporogenèse est le siège d'une réduction chromatique, conduisant à la formation de zoospores à n chromosomes = 10. Ces zoospores germent pour donner des gamétophytes haploïdes.

Il existe donc une différence essentielle entre la cytologie de ces deux espèces : chez *E. Linza* la sporogenèse s'effectue sans méiose, ressemblant beaucoup à la gamétogenèse d'une espèce à alternance de générations comme E. *compressa*. D'autre part, il apparaît de cette comparaison avec *E. compressa* que le nombre chromosomique = 10 observé chez *E. Linza* semble correspondre plutôt à un nombre haploïde, bien qu'il s'agisse d'un thalle producteur de zoospores à quatre flagelles bien caractérisées.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) N. Carter, *Ann. Bot.*, 40, nº 159, juillet 1926, p. 665-689.
(2) P. Dangeard, *Le Botaniste*, série XLIII, p. 103-117.
(3) B. Föyn, *Archiv. Protist.*, 88, 1934, p. 154-177.
(4) K. R. Ramanathan, *Ann. Bot.*, nouv. série, 3, nº 10, avril 1939, p. 375-398.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Remarques sur la structure des tissus néoformés et l'apparition d'organes spécialisés chez quatre cultivars de* Populus *et chez* Salix alba, *cultivés* in vitro. Note [*] de MM. **Jean Chardenon** et **Bernard Taris**, présentée par M. Philibert Guinier.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que, pour quatre cultivars de *Populus*, l'activité méristématique se produit à n'importe quelle période de l'année si l'on a soin de placer les explantats dans des conditions favorables. La même observation a été faite pour *Salix alba*.

L'étude anatomique des tissus néoformés (à la suite de l'ensemencement primaire ou des repiquages) montre l'existence d'un parenchyme indifférencié avec seulement quelques îlots, plus ou moins volumineux de cellules dont les parois présentent un réseau d'épaississements lignifiés.

Chez d'autres végétaux ligneux, on observe des éléments analogues (*Ligustrum vulgare* en particulier). Jacquiot les a signalés également pour les genres *Castanea*, *Fagus*, *Betula*, *Tilia*, et Morel pour *Cratægus monogyna*. Camus a montré que, par greffage de bourgeons sur des explantats de méristèmes indifférenciés, on pouvait induire la formation de vaisseaux.

Il peut arriver que, outre ces formations indifférenciées, apparaissent des organes : racines, bourgeons, feuilles, celles-ci le plus souvent anormales d'ailleurs.

Gautheret (1940) observa pour la première fois la formation de bourgeons par le tissu cambial d'*Ulmus campestris*. Jacquiot (1949) fit des constatations analogues sur le même végétal.

Au cours de nos expériences sur *Populus* et sur *Salix* nous avons noté :

1° Racines : Elles apparaissent soit dans l'air, soit dans le milieu de culture. Elles sont beaucoup plus fréquentes chez *Salix alba*. Leur présence n'est constatée que sur les isolements primaires (à de très rares exceptions près), et leur structure est normale.

2° Bourgeons : C'est uniquement sur des ensemencements primaires que nous avons eu l'occasion d'en noter le développement, ce qui est en concordance avec les observations de Gautheret.

3° Feuilles anormales : il s'en est développé dans le cas précis suivant.

Des boutures de *Populus* « robusta » et « I 214 » prélevées en novembre et décembre 1958 ont été immergées pendant 10 mn dans une solution de chlorure de méthoxyéthylmercure à 1 ‰. Elles ont rapidement développé des cals très importants. Ceux-ci ont été excisés : dix jours après cette opération sont apparues des lames foliacées épaissies avec ébauche de nervure principale.

En conclusion la formation d'organes spécialisés paraît dépendre de substances que les tissus néoformés ne possèdent pas et que le milieu de culture défini par ailleurs ne renferme pas. Dans les explantats primaires, volumineux, les substances nécessaires préexistent.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 120.

(*Service de culture et d'études du Peuplier et du Saule, de la Direction des Allumettes, Saintines, Oise et Laboratoire de Botanique de l'Institut national agronomique.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations réversibles apportées au spectre d'absorption d'une suspension de chloroplastes par un traitement alcoolique.* Note (*) de MM. **Jacques Aghion**, **James A. Lippincott** et Mlle **Évelyne Porcile**, présentée par M. Raoul Combes.

La dilution dans l'eau d'une suspension alcoolique de chloroplastes provoque un déplacement réversible du pic d'absorption de 665 à 740 mμ, ainsi qu'une « décoloration » partielle de la chlorophylle.

Les réactions de croissance et de développement des plantes supérieures sont ordinairement contrôlées par un système pigmentaire qui, absorbant de la lumière rouge (environ 665 mμ), se modifie réversiblement en une forme sensible au proche infrarouge (740 mμ).

La découverte, décrite ici, d'une modification chimique ou enzymatique de la chlorophylle entraînant le déplacement de l'un de ses pics d'absorption d'environ 665 à 740 mμ, invite à rechercher les analogies entre cette propriété et celles du pigment responsable de l'effet photomorphogénique des lumières rouges.

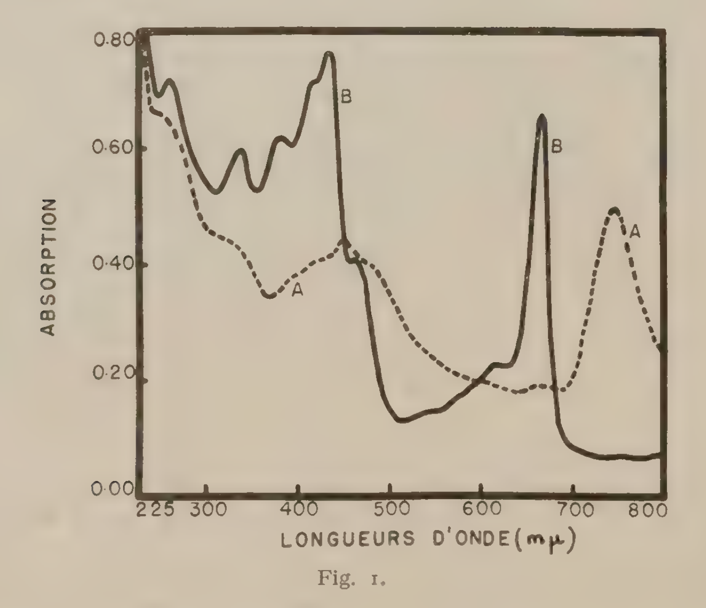


Fig. 1.

Les expériences qui font l'objet de cette Note furent effectuées essentiellement sur *Nicotiana Tabacum* (Wisconsin 38), *Rumex Acetosa* et *Perilla crispa*; les mêmes résultats ont été retrouvés chez une grande variété de plantes allant des Algues monocellulaires aux plantes supérieures, mais non chez les Gymnospermes.

Le traitement qui sera décrit en détails par ailleurs, a principalement consisté à plonger des fragments de feuilles dans du méthanol bouillant, à refroidir et à broyer soigneusement. La figure 1 montre le spectre d'absorption d'un tel broyat dilué dans l'eau (courbe A); ce spectre possède un pic important à 740 mμ, alors que le spectre d'une dilution égale dans le méthanol présente à 665 mμ, le pic normal d'absorption de la chlorophylle *a* (courbe B).

Des expériences de centrifugation et de filtration montrent que cette absorption est due à des particules que l'observation microscopique permet d'identifier à des fragments de chloroplastes.

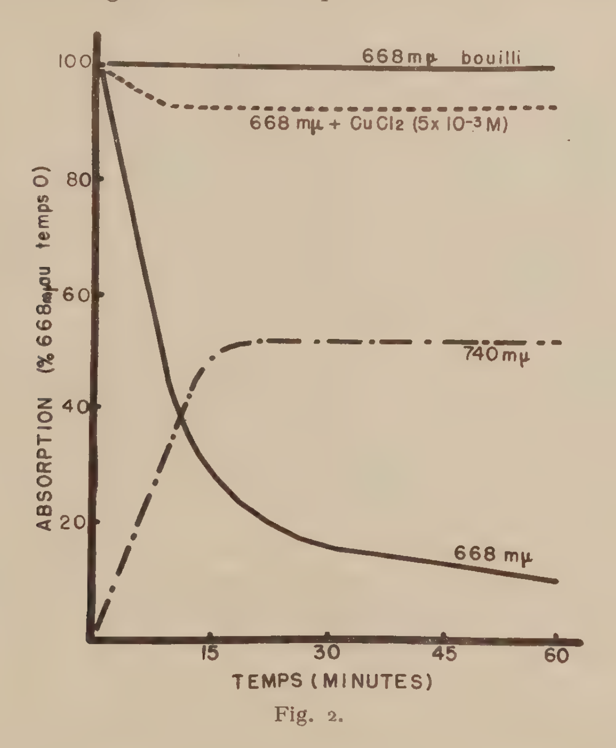


Fig. 2.

Ces résultats, obtenus avec du méthanol, sont valables avec des concentrations convenables d'éthanol, de *n*- et d'isopropanol, de butanol tertiaire et d'acétone; chacun de ces solvants ajouté en excès à une préparation absorbant à 740 mμ est capable de transformer la chlorophylle *a* en sa forme normale (courbe B).

Des précisions nouvelles ont été apportées par des expériences réalisées sur des chloroplastes isolés selon la méthode d'Arnon et coll. ([1]). L'addition à de telles préparations, de méthanol ou d'éthanol aux concentrations respectives de 65 et 52 %, provoque les transformations traduites par la figure 2.

L'absorption à 668 mμ décroît et, simultanément, il apparaît un pic à 740 mμ : en 1 h environ, la réaction semble stabilisée. Une concentration

différente d'alcool ((70 % de méthanol) fait disparaître l'absorption à 668 mμ dans les mêmes délais sans qu'une bande apparaisse en compensation.

Dans tous les cas, si, à la fin de l'expérience, on ajoute un excès d'alcool aux préparations, l'absorption à 660-668 mμ revient intégralement à sa valeur initiale : la même préparation peut alors servir à une nouvelle expérience, à condition de diluer l'alcool jusqu'à la concentration favorable.

Si les suspensions de chloroplastes sont portées à l'ébullition avant l'addition d'alcool, il est impossible de faire se dérouler ces réactions à moins d'ajouter une poudre de chloroplastes décolorés par l'acétone; ceci permet d'envisager qu'il peut s'agir d'une réaction enzymatique.

Des calculs simples montrent que les deux formes de la chlorophylle *a* présentées ici ont le même coefficient d'absorption.

Puisque d'une part, la chlorophylle, qu'elle donne ou non la forme absorbant à 740 mμ, n'est pas dégradée, et que d'autre part, il ne reste en fin d'expérience que 20 % de l'absorption initiale à 668 mμ et, au mieux 50 % de cette absorption transformés en « 740 mμ, » il semble que 30 % au moins de la forme absorbant à 668 mμ se soient modifiés et ne présentent plus d'absorption dans la partie visible du spectre : cet « incolore » pourrait résulter d'une oxydation ou d'une réduction.

Ces expériences mettent en évidence deux formes inhabituelles de la chlorophylle *a*; l'une, incolore, qui semble intermédiaire entre celle qui absorbe à 668 mμ et celle qui absorbe à 740 mμ, et qui est différente de la chlorophylle réduite décrite par Krasnovsky [2]; l'autre, qui absorbe à 740 mμ présentant ainsi le spectre typique des couches mono- ou bimoléculaires de chlorophylle *a* cristallisée [3].

Il est remarquable de considérer que les deux pics d'absorption de la chlorophylle *a* obtenus par des traitements chimiques (alcool) se superposent complètement aux pics réversibles sous l'effet de la lumière du spectre d'action du pigment photomorphogénique.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) D. I. ARNON, M. D. ALLEN et F. R. WHATLEY, *Biophys. Biochim. Acta*, 20, 1956, p. 449-491.

(2) A. A. KRASNOVSKY et L. M. KOSSOBUTSKAYA, *Doklady Nauk S. S. S. R.*, 104, 1955, p. 440.

(3) E. E. JACOBS, A. E. VATTER, A. S. HOLT, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 2246.

(*Laboratoire du Phytotron, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'activité de la nitrate-réductase des organes de* Veronica Anagallis *L. aérienne et immergée.* Note de M[lle] **Marie-Louise Champigny**, présentée par M. Raoul Combes.

Les tiges et les feuilles des plantes immergées, riches en KNO_3, ont une activité nitrate-réductase plus faible que les autres tissus pauvres, en KNO_3, bien que leur faculté de protéogenèse soit très active.

Ainsi que l'ont montré R. Combes et ses collaborateurs (1), les organes de *Veronica Anagallis* L. développés sous l'eau accumulent des quantités considérables de nitrates, contrairement aux organes des plantes aériennes de la même espèce. La forte minéralisation observée semble liée à une structure physicochimique spéciale des tissus qui leur confère des facultés particulières d'absorption et de fixation des nitrates. De plus, l'élaboration des protides est plus active dans les tissus vivant en immersion que dans les tissus des organes aériens. Après un mois de culture, l'augmentation de matière sèche, plus importante chez les plantes d'eau, est liée également à des teneurs plus fortes en protéines et en substances azotées organiques solubles. L'enrichissement en nitrates est donc accompagné d'une protéogénèse active. Il n'est pas dû à la déficience de cette synthèse.

Dans des conditions de culture communes, les nitrates sont accumulés sous forme de KNO_3. Les tissus d'accumulation sont essentiellement ceux des tiges (2).

Le présent travail concerne l'étude comparée de l'activité nitrate-réductase des différents organes des plantes aquatiques et des plantes aériennes.

On peut se demander si la très forte teneur en NO_3^- des tissus aquatiques induit ou réprime, dans les cellules, la formation ou l'activité de la nitrate-réductase.

L'activité de cette enzyme a été étudiée dans les différents organes, feuilles très jeunes, feuilles adultes, feuilles âgées, tiges, racines des plantes d'air et des plantes immergées. Pour ces dernières, les activités des racines adventives, des racines souterraines, de la moelle et de l'écorce des tiges ont été étudiées séparément.

L'activité enzymatique est mesurée selon Evans et Nason (3) par le dosage de NO_2^- formé en 30 mn à 30° C, à partir de KNO_3 en présence d'un broyat de tissus et des cofacteurs qui interviennent dans la réduction de NO_3^- (FAD, Mo, DPNH), en concentrations telles qu'ils ne peuvent être facteurs limitants. De l'hydroxylamine est ajoutée pour inhiber l'action de la nitrite-réductase qui troublerait le dosage. Le pH du mélange est

maintenu à 7 par addition d'un tampon pyrophosphate. Les résultats sont exprimés en microgrammes de NO_2^- rapportés soit à 1 g de substance sèche, soit à 1 mg d'azote protéique.

Activité de la nitrate-réductase dans les organes de Veronica Anagallis *riches ou pauvres en* KNO_3 *et teneur en azote protéique des organes.*

	Activité par milligramme d'azote protéique.		Activité par gramme de substance sèche.		Azote protéique en milligrammes pour 1 g de substance sèche.	
	Plantes d'air.	Plantes d'eau.	Plantes d'air.	Plantes d'eau.	Plantes d'air.	Plantes d'eau.
Feuilles très jeunes	2,52	1,08	75,6	53,33	29,97	49,33
» jeunes	0	1,14	0	53,64	11,46	47,07
» adultes	0	1,04	0	42,58	10,85	41,01
Tiges entières	5,08	2	46,19	15,86	9,1	7,95
Moelle	–	1,7	–	15,58	–	9,20
Écorce	–	2,32	–	30,17	–	13,01
Racines adventives	–	6,49	–	78,8	–	12,15
» souterraines	6,34	4,9	72,8	61,42	11,48	12,53

Pour les plantes d'air, si l'on considère l'activité nitrate-réductase rapportée à 1 mg d'azote protéique, il apparaît qu'elle est plus forte dans les racines et dans les tiges que dans les feuilles. L'activité est encore très appréciable dans les feuilles très jeunes, mais elle n'est pas décelable dans celles qui sont plus développées.

Par rapport à la masse de substance sèche, l'activité la plus élevée apparaît dans les feuilles très jeunes, riches en protéines. Elle est suivie cependant de près par celle des racines.

Pour les plantes d'eau, les racines adventives et les racines souterraines ont la plus forte activité exprimée par rapport à l'azote protéique. Les autres organes, tiges (surtout moelle) et les feuilles, ont une activité plus faible.

Exprimée par rapport à la masse de substance sèche, l'activité des feuilles se trouve relevée comparativement à celle des autres tissus, en raison de leur richesse en protéines, comme pour les plantes d'air.

La comparaison des deux types de plantes montre que l'activité mesurée dans les racines est très voisine, de même que leur teneur en protéines. Les tiges et les feuilles immergées ont une activité plus faible que les tiges et les feuilles des plantes aériennes. Il est à remarquer que les tissus ou organes les plus riches en nitrates, moelle des tiges et feuilles des plantes d'eau, ont des activités basses, quelle que soit leur richesse en protéines.

Cependant, puisque à la faible activité nitrate-réductase des feuilles des plantes d'eau, s'oppose leur richesse en protéines, il ne semble pas que cette activité soit un facteur limitant de la protéogenèse.

L'accumulation des nitrates dans les plantes immergées de *Veronica Anagallis* n'est pas due à une déficience de leur pouvoir réducteur vis-à-vis de NO_3^-, comme on peut le constater dans des plantes carencées en molybdène, qui accumulent les nitrates à la suite d'une diminution de leur activité nitrate-réductase (4).

Dans le cas présent, si la richesse en nitrates s'accompagne d'une faiblesse relative de l'activité nitrate-réductase, il n'est cependant pas possible d'établir une relation directe entre ces deux phénomènes. Il ne semble pas que l'abondance des nitrates dans les cellules favorise particulièrement la synthèse de la nitrate-réductase, puisque l'activité enzymatique s'y trouve plus faible que dans les organes pauvres en NO_3^-. On ne peut donc pas à ce propos parler d'induction enzymatique telle que celle qui a été décrite dans des feuilles par Hewitt et coll. (5).

Peut-être peut-on suggérer l'existence d'une faible répression dans les feuilles des plantes aquatiques qui sont riches en nitrates tout en réalisant une protéogenèse intense et qui possèdent cependant l'activité nitrate-réductase la plus faible.

(1) R. Combes, A. Brunel et A. Chabert, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 69.
(2) R. Combes, S. Guilloux et M.-P. Courot, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 826.
(3) H. J. Evans et A. Nason, *Plant Physiology*, 28, 1953, p. 233.
(4) E. G. Mulder, R. Boxma et W. L. Van Veen, *Plant and Soil*, 10, 1959, p. 335.
(5) E. J. Hewitt et N. M. R. K. Afridi, *Nature*, 183, 1959, p. 57.

(*Laboratoire de photosynthèse du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Facteurs physiques déterminant le sens de la spiralisation du protonéma chez* Funaria hygrometrica. Note (*) de Mme **Lucie Kofler**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le sens de spiralisation du protonéma de Funaire peut être déterminé, soit par le sens de la lumière incidente, soit par celui de la pesanteur. Vis-à-vis de la lumière, les protonémas jeunes sont plus sensibles que les protonémas âgés, et c'est l'inverse vis-à-vis de la pesanteur. Dans les expériences faites, aucun effet de surface (vecteur air → gélose) n'a été mis en évidence.

Dans une Note antérieure [1], j'ai décrit la forme spiralée prise habituellement par les protonémas de *Funaria hygrometrica*, cultivés en boîtes de Pétri sur milieu gélosé. Cherchant ensuite à quelle influence vectorielle externe pouvait être lié le sens de la spirale, j'ai indiqué la pesanteur comme facteur déterminant [2]. Par contre, Bopp [3], poursuivant indépendamment des études sur le même sujet, a trouvé que le sens de courbure est lié à celui de la lumière, ou plus précisément à la composante des rayons lumineux perpendiculaire à la surface de la gélose. Dans une de ses expériences, assez difficile à interpréter, il a décelé aussi une influence de la pesanteur, mais qui consiste seulement à empêcher la spiralisation de s'établir sous l'action de la lumière.

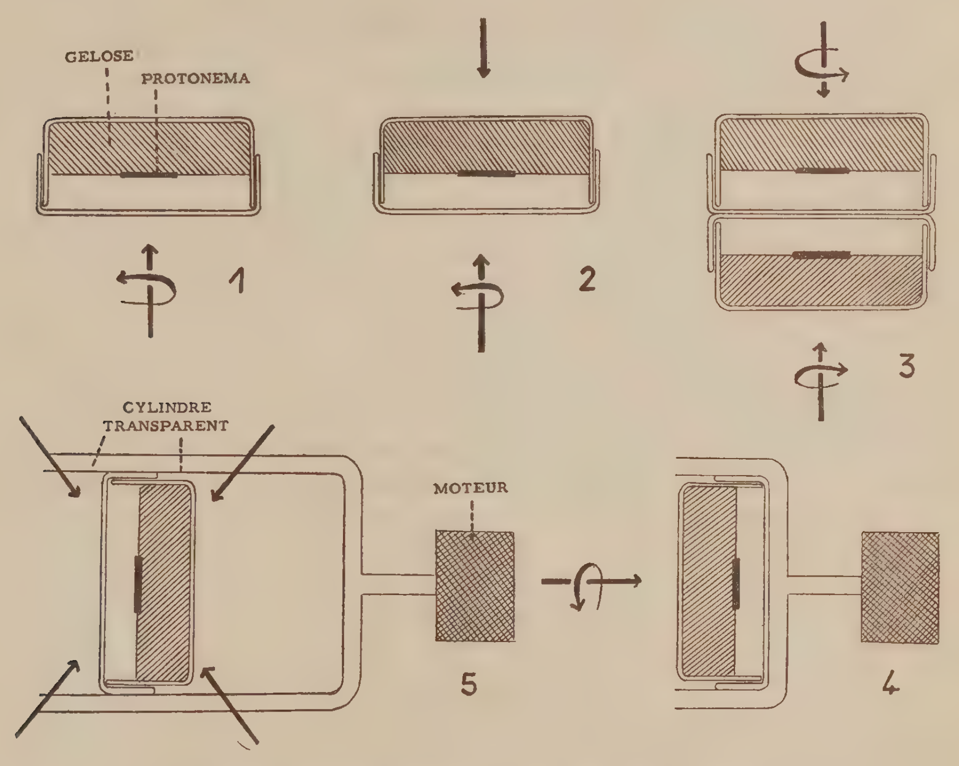
Cette Note est destinée à montrer que lumière et pesanteur sont toutes deux capables de déterminer le sens de courbure du protonéma et qu'il n'y a pas contradiction entre les résultats principaux de Bopp et les miens.

Nos expériences n'étaient en effet pas équivalentes. Elles consistaient, dans les deux cas, à renverser ou non les boîtes de culture et à les éclairer, soit par-dessus, soit par-dessous. Mais Bopp mettait le dispositif en place dès l'ensemencement de la spore alors que j'essayais de provoquer le renversement de courbure chez des protonémas déjà spiralés.

Pour les expériences résumées ci-dessous, j'ai utilisé une race de Funaire (provenant d'Athènes) dont le protonéma présente une forte courbure sénestre sur le milieu que j'ai appelé B [2].

a. En répétant les expériences déjà faites [2] avec les mêmes valeurs d'éclairement (environ 2 000 lx) et le même système d'éclairage, mais en utilisant des protonémas âgés de 2 à 6 jours environ, on constate que le sens de la spirale est induit par celui de la lumière, ainsi que le signale Bopp, et non par la pesanteur. En effet, lorsque les boîtes de Pétri retournées sont éclairées par-dessous (*fig.* 1), la spirale apparaît dextre si l'on regarde le protonéma d'en haut, c'est-à-dire à travers le fond de la boîte de culture. Mais, plus ou moins tardivement, ce sens se renverse spontanément et c'est alors la pesanteur qui intervient comme facteur prépondérant, ainsi que je l'avais déjà mentionné.

L'éclairage simple, venant d'en haut ou d'en bas, peut d'ailleurs être remplacé par un éclairage double (*fig.* 2) donné par des tubes fluorescents situés au-dessus et au-dessous des cultures, et les résultats sont en général les mêmes que précédemment; lorsque la différence de valeurs entre les deux éclairements est suffisante. Toutefois, quelques expériences ont donné des résultats aberrants qui n'ont pas encore fait l'objet d'une étude précise.



Les flèches droites indiquent le sens des rayons lumineux et les flèches gauches le sens de courbure des filaments protonémiques.

b. L'action de la pesanteur peut cependant être mise en évidence chez les protonémas jeunes, si l'on réalise un double éclairage vertical, à peu près égal dans les deux sens. La disposition représentée sur la figure 3, pratiquement symétrique quant à l'éclairement, induit des protonémas spiralés sénestres lorsqu'on les regarde d'en haut, aussi bien pour la boîte en position renversée que pour la boîte en position normale. La courbure est aussi forte dans les deux cultures.

c. Inversement, en éliminant l'influence de la pesanteur, on peut mettre en évidence celle de la lumière sur la spiralisation des protonémas âgés. Pour ce faire, une culture normale, à spiralisation sénestre, est placée sur un clinostat à axe horizontal et est éclairée à travers le fond de la boîte

par un faisceau de lumière parallèle horizontale (*fig.* 4). Dans ce cas, la courbure se renverse au bout de quelques jours.

d. Un protonéma d'âge quelconque est placé dans un cylindre transparent tournant autour de son axe horizontal. Il est éclairé d'une manière égale à travers le couvercle et à travers le fond de la boîte de culture (*fig.* 5). Les stolons n'apparaissent pas régulièrement radiés, mais ils s'incurvent au hasard dans n'importe quel sens.

De ceci, on peut conclure que la pesanteur et la direction de la lumière incidente agissent d'une manière analogue sur la croissance spiralée, et que les protonémas jeunes sont plus sensibles à la lumière et moins sensibles à la pesanteur que les protonémas âgés. D'autre part, les expériences *b* et *d* montrent que le troisième facteur vectoriel qui pourrait théoriquement induire le sens de courbure : l'effet de surface dû à la superposition air et gélose, n'intervient pas ici d'une manière sensible. On sait (4) qu'il est au contraire déterminant pour le sens de spiralisation des colonies de *Bacillus cereus* var. *mycoïdes*.

(*) Séance du 31 octobre 1960.
(1) L. Kofler, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1823.
(2) L. Kofler, *Rev. bryol. et lichénol.*, 28, 1959, p. 1-202.
(3) M. Bopp, *Planta*, 53, 1959, p. 178-197.
(4) E. Pringsheim et Langer, *Centralbl. f. Bakt.*, 61, 1924, p. 226-246.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences de Grenoble.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la cinétique de la production d'alcool au cours de la fermentation propre des racines de Blé.* Note (*) de M. **Bernard Lejeune**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La vitesse de formation de l'éthanol par les segments de racines de Blé en anaérobiose décroît au cours du temps, alors que la production de CO_2 reste constante. Les rapports entre les deux phénomènes sont discutés.

Lors de travaux sur la fermentation propre des végétaux supérieurs, il a été signalé que de nombreuses espèces présentent un rapport CO_2 émis/alcool produit, supérieur à 1 [*voir* Thomas [1]]. Dans les expériences suivantes, j'ai étudié l'évolution de la production de CO_2 et d'alcool pendant les premières heures de fermentation.

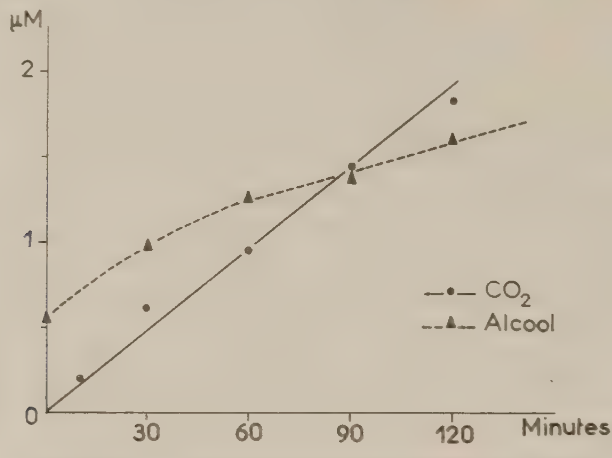
Les racines de Blé ont été choisies comme matériel expérimental. Les grains de Blé (*Triticum sativum*, var. Capelle) sont désinfectés et mis en germination dans des boîtes de Pétri pendant 72 h à 23° C. Les racines sont alors coupées à 10 mm de leur pointe.

La production de CO_2 par ces segments est mesurée à l'aide de la méthode manométrique de Warburg. Les racines sont placées par lots de 30 dans des fioles contenant 1,5 ml de solution de tampon phosphate de pH 6,2 (H_2KPO_4 $33{,}8.10^{-3}$ M, HNa_2PO_4 $6{,}2.10^{-3}$ M) et du glucose (concentration 0,01 M). La température du bain est de 25° C. L'anaérobiose est réalisée par passage d'un courant d'azote (concentration en oxygène inférieure à 0,1 %) durant 7 mn. Les mesures sont faites toutes les 15 mn.

Les dosages d'alcool sont effectués sur des lots prélevés toutes les 30 mn. La durée totale des expériences est de 2 h. Les fioles sont retirées du bain et ouvertes; on y verse rapidement 0,5 ml d'acide trichloracétique à 20 %, puis le contenu de la fiole est transvasé quantitativement dans un petit ballon à distiller. Le volume est ajusté à 10 ml; on en distille 5 ml. L'alcool contenu dans le distillat est dosé par une méthode adaptée de Bonnischen et Theorell [2], après réduction du diphosphopyridine nucléotide (DPN) en $DPNH_2$, en présence d'alcool-déshydrogénase en milieu tamponné (pH 8,7). Des vérifications portant sur l'ensemble du dosage ont été faites; les pertes en alcool sont inférieures à 5 % des quantités mises en jeu.

Les résultats de l'une des expériences, exprimés pour 30 racines, sont figurés dans la courbe ci-jointe. Le CO_2 est émis avec une vitesse constante. Elle est en moyenne de 0,016 μM/mn. Il n'en est pas de même pour l'alcool. La vitesse instantanée de production est maximale au début de l'expérience (0,015 μM/mn). Elle décroît ensuite, puis se stabilise aux environs de 60 mn. La valeur atteinte à ce moment (0,005 μM/mn) est égale au tiers environ de la vitesse initiale. Le rapport vitesse d'émission de CO_2/vitesse de production d'alcool passe donc de 1 à 3.

Très fréquemment, dès le début de l'anaérobiose, les racines présentent une émission excédentaire de CO_2 indépendante de la glycolyse (« extra-CO_2 »). Fidler ([3]) a montré que, pour la Pomme, l'« extra-CO_2 »



Production d'alcool et de CO_2 en fonction du temps.

provient de la décarboxylation anaérobie d'acides organiques. Les valeurs du rapport CO_2 émis/alcool produit, supérieures à 1, peuvent être dues à la fois à une émission d'« extra-CO_2 » et à un déficit dans la production d'alcool. On peut penser, à titre d'hypothèses, que ce dernier ou son précurseur, l'acétaldéhyde, est engagé dans une réaction secondaire, comparable à celle qui conduit à la formation d'acétoïne, d'après Antoniani ([4]).

(*) Séance du 31 octobre 1960.

([1]) M. Thomas, S. L. Ranson et J. A. Richardson, *Plant Physiology*, J. et A. Churchill Ltd, Londres, 1956, 692 pages.

([2]) R. K. Bonnischen et H. Theorell, *Scand. J. Clin. Lab. Invest.*, 3, 1951, p. 58.

([3]) J. C. Fidler, *J. Exptl. Biol.*, 2, 1951, p. 41-64.

([4]) C. Antoniani, G. Serini et L. Federico, *Boll. Soc. Ital. Biol. Sper.*, 31, 1955, p. 684-685.

(*Laboratoire de Photosynthèse du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

ZOOLOGIE. — *Les* Phyllocolidæ, *une famille nouvelle de Copépodes parasites d'Annélides Polychètes.* Note (*) de MM. **Claude Delamare-Deboutteville** et **Lucien Laubier**, présentée par M. Louis Fage.

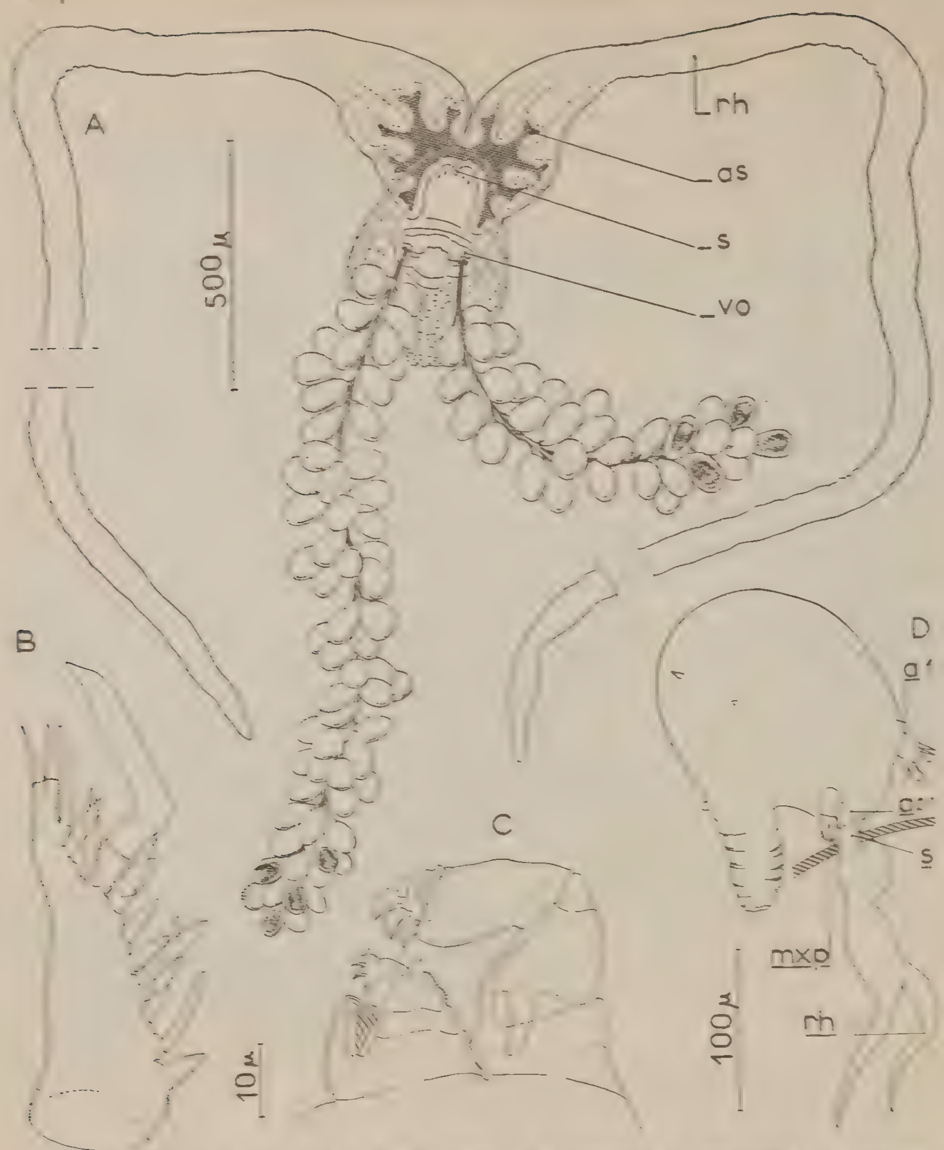
Au cours de recherches faunistiques effectuées dans la région de Banyuls-sur-Mer, des Copépodes parasites très singuliers ont été récoltés à deux reprises sur des Annélides Polychètes *Phyllodocidæ* : en 1957, sur une *Phyllodoce* sp. des fonds coralligènes, et en 1960, sur une *Eulalia pusilla* Oersted, espèce nouvelle pour la Méditerranée, draguée par 280 m de profondeur à la tête du rech Lacaze-Duthiers. En raison de l'originalité de ces parasites, nous n'hésitons pas à créer la famille nouvelle des *Phyllocolidæ*, dont le type, que nous proposons de dédier à M. le Professeur G. Petit, sera le *Phyllocola petiti* n. g., n. sp.

La *Phyllodoce* récoltée en 1957 portait sur la face latéro-inférieure gauche d'un segment moyen, un sac blanchâtre d'où s'échappaient deux longs cordons ovigères de structure très singulière : les œufs n'étaient pas contenus dans un sac commun, ainsi qu'il est de règle chez les Copépodes, mais étaient rattachés à un axe central formé par la coalescence des pédoncules appartenant à chacun d'entre eux. En outre, la dissection démontrait que la structure de la partie du parasite située dans l'hôte était complexe, ce qui concourrait à éliminer toute possibilité de rapports phylétiques étroits entre cette forme et le classique *Xenocœloma* Caullery et Mesnil [1], aussi bien qu'avec les *Herpyllobiidæ* Hansen [2].

Malheureusement, il nous fallut attendre plusieurs années pour récolter du matériel complémentaire nous permettant de pousser l'analyse morphologique. Cette occasion nous fut donnée récemment par la récolte d'une *Eulalia pusilla* Oersted porteuse de deux spécimens se rapportant incontestablement à la même espèce. L'un d'eux était une jeune femelle n'ayant pas encore pondu, l'autre une très jeune forme dont nous ne pouvons préciser le sexe, mais dont la morphologie, mise à part l'absence de vulves ovigères, correspondait exactement à la structure de la femelle immature.

Tous ces documents nous permettent de décrire ainsi ce type nouveau :

Corps globuleux, à parois chitineuses épaisses se gaufrant fortement par contraction après la ponte, portant deux vulves ovigères distinctes reliées par un pont chitineux. Cordons ovigères de grande taille comportant un axe central formé par la coalescence des pédoncules appartenant à chacun des œufs qui sont au nombre d'environ 150, et contiennent des *nauplii* copépodiens typiques. En avant des vulves ovigères, une zone circulaire à chitine peu épaisse porte deux paires d'appendices et un orifice de petite taille d'où sort un court cylindre bien chitinisé. C'est à ce niveau que le parasite pénètre dans l'hôte, sans que se produise aucune



Phyllodicola petiti n. g., n. sp. : A, femelle adulte ; B, antennule ; C, antenne (?) et maxillipède ; D, stade jeune fixé sur l'hôte. vo, valves ovigères ; s, siphon buccal ; as, anneau de soutien sclérifié ; rh, rhizoïdes ; a 1, antennule ; a 2, antenne (?) ; mxp, maxillipède.

réaction cicatricielle. Ce court siphon s'élargit en une formation en fer à cheval, très fortement chitinisée, portant cinq bras plus ou moins nettement bifurqués, de chaque côté du plan de symétrie. Cette formation sert de soutien au parasite, et de point de départ à deux longs rhizoïdes qui pénètrent dans la cavité générale de l'hôte très loin vers l'avant et vers l'arrière (chez *Eulalia*, du 50e au 76e segment sétigère, le sac externe

étant attaché au 61e segment sétigère), s'insinuant dans la musculature parapodiale, ce qui rend la dissection malaisée.

L'interprétation de cet animal complexe est partiellement éclairée par l'observation des deux individus plus jeunes. Chez ceux-ci, en avant du siphon, s'observent deux appendices qui sont incontestablement des antennules. Le siphon, qui présente à sa base, visibles par transparence, des structures chitinisées (pharynx et, peut-être, pour partie, appendices buccaux), correspond à une modification du cadre buccal, le système complexe des rhizoïdes dérivant très probablement de la zone atriale. Les appendices ventraux, situés en dessous du siphon, sont d'une interprétation plus difficile. Ils pourraient être, soit des antennes et des maxillipèdes (la totalité des appendices buccaux étant alors involués dans le siphon buccal), soit des maxilles et des maxillipèdes (les antennes étant alors disparues). Nous avons tendance, étant donnée la stabilité du matériel antennaire, à opter pour la première hypothèse.

Nous reviendrons prochainement sur la position systématique de cette forme, si originale par ses cordons ovigères et la structure complexe de sa partie antérieure, que nous proposons de classer dans une famille nouvelle, celle des *Phyllocolidæ* n. fam.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) M. Caullery et F. Mesnil, *Comptes rendus*, 161, 1915, p. 709.

(2) H.-J. Hansen, *Entomol. Meddel.*, 3 B, 1892, p. 207.

(*Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer.*)

HISTOLOGIE. — *Le nœud de Keith et Flack et les différentes fibres auriculaires du cœur de Rat. Étude en microscopie optique et électronique.* Note (*) de MM. **Szabolcs Viragh** et **Aimé Porte**, présentée par M. Robert Courrier.

La structure du myocarde auriculaire (étude chez le Rat blanc) n'est pas aussi uniforme que celle du myocarde ventriculaire. On peut distinguer, en dehors des fibres nodales, au moins trois sortes de fibres pariétales.

1. *Fibres auriculaires communes.* — La plus grande partie des fibres auriculaires ne diffèrent pas fondamentalement des fibres des ventricules. Elles sont seulement plus pauvres en myofibrilles. On observe fréquemment (chez les animaux âgés) dans la région périnucléaire, de nombreux corpuscules denses différant des « microbodies » classiques par leur structure finement granulaire et fibrillaire et paraissant évoluer vers la formation de pigments (lipofuscines). Ces formations ne sont spécifiques d'aucune fibre du myocarde (*fig.* 1).

2. *Fibres claires* (« fibres de Todd »). — Des fibres généralement plus minces que les fibres communes, plus pauvres en myofibrilles, d'aspect plus pâle sur les préparations optiques se rencontrent en abondance dans la couche sous-endocardique, les muscles pectinés (où elles sont souvent groupées en faisceaux) et dans la paroi des sinus coronaires. On les trouve aussi, généralement dispersées, dans la couche sous-épicardique, plus nombreuses à l'abouchement des gros vaisseaux auriculaires. Leur ultrastructure a déjà été précisée sous la dénomination de « fibre claire » ([1]) (*fig.* 2 et 3). Le diamètre de ces fibres est très variable : les plus volumineuses correspondent aux fibres de Todd ([2]).

3. *Fibres de type Purkinje.* — Quelques fibres analogues, par leurs caractères ultrastructuraux, aux fibres de Purkinje ventriculaires ([3]), ([4]), ([5]),

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Fibres auriculaires communes. Dans le sarcoplasme central de la fibre inférieure, nombreux corps granulo-fibrillaires, souvent mal délimités, petits granules osmiophiles et grains denses de lipopigments (rat de 18 mois).

Fig. 2 et 3. — Exemples de fibres claires sous-épicardiques (*fig.* 2) et sous-endocardiques (muscle pectiné) (*fig.* 3) : pauvreté en myofibrilles de nombre et disposition variables.

Fig. 4. — Fibre de type Purkinje (périphérie du nœud de Keith et Flack). Myofibrilles grêles, périphériques. Sarcoplasme abondant. Diamètre de la fibre équivalent à celui des fibres de Purkinje ventriculaires.

Fig. 5 à 10. — Images optiques et électroniques obtenues sur coupes sériées semi-fines (coloration à l'hématoxiline ferrique — P. A. S.) et ultrafines pratiquées sur un même prélèvement (nœud de Keith-Flack) inclus au méthacrylate de butyle.

Fig. 5 : Fibres nodales (partie supérieure du nœud de Keith-Flack). Fibres claires, très minces et pauvres en myofibrilles irrégulièrement orientées. Sarcoplasme riche en vésicules. Intrication des fibres : complexité des disques intercalaires. Éléments nerveux entre les fibres.

Fig. 1.

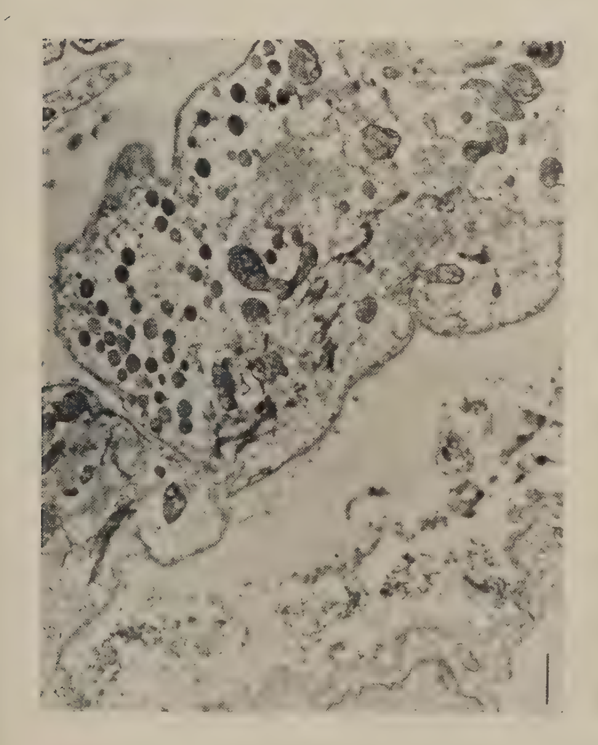


Fig. 2.

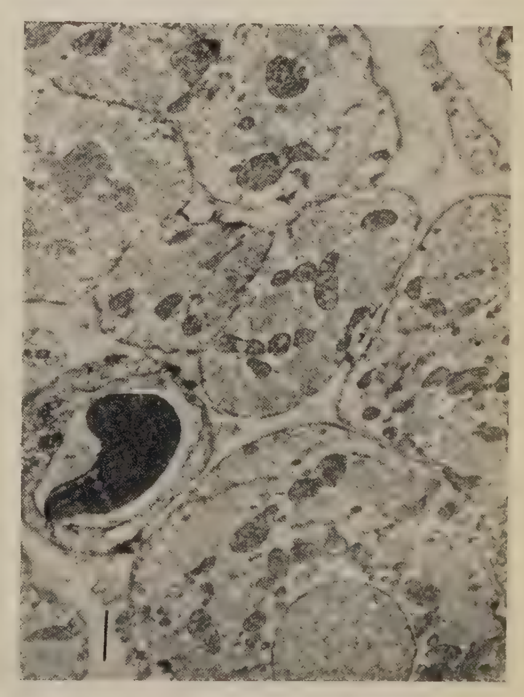
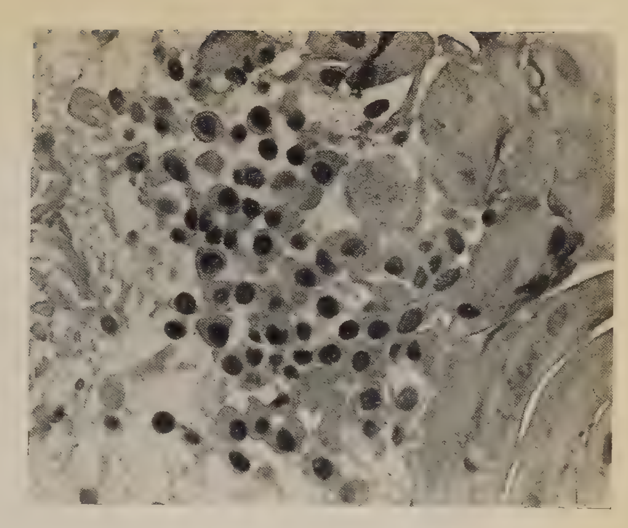


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.


Fig. 6.


Fig. 7.

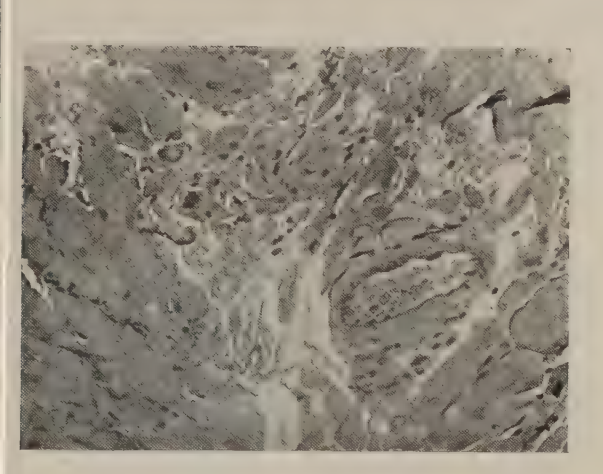

Fig. 8.


Fig. 9.

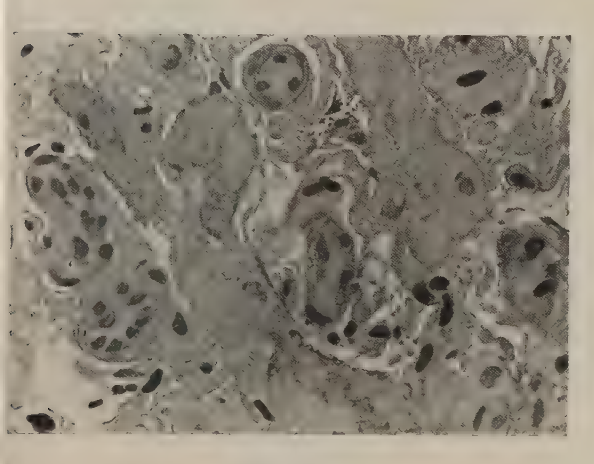

Fig. 10.

Fig. 11.



Fig. 12.

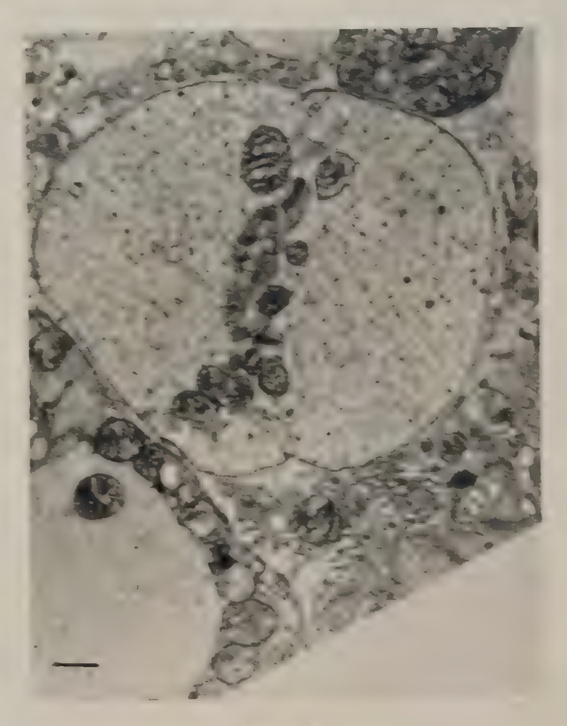


Fig. 13.

Fig. 6 : Partie supérieure du nœud de Keith-Flack. Fibres nodales (dans le tissu conjonctif) et fibres communes (*en bas*) (G 50 × 3,5).

Fig. 7 : Niveau un peu plus bas. Fibres nodales minces, noyaux fortement colorés (G 200 × 3,5).

Fig. 8 : Transformation et enchevêtrement des fibres. Artère propre du nœud (*à droite*) (G 50 × 4,5).

Fig. 9 : Enchevêtrement de fibres de diamètre différent. Artère propre (*en haut*) (G 200 × 3,8).

Fig. 10 : Intrication de tous les types de fibres (fibres claires nodales, fibres communes, fibres de type Purkinje (*à droite*). Paquets de fibres nerveuses (*à droite*) (G 200 × 3).

Fig. 11 : Jonction des fibres nodales et auriculaires : fibres de différents types, tassées et intriquées, aux contours irréguliers (*en haut*, véritable bourgeon). Fibres claires nodales avec myofilaments dispersés (*à gauche*).

Fig. 12 et 13 : Différents aspects de fibres claires nodales incluses parmi des fibres auriculaires variées.

(*fig.* 4) se trouvent dans le voisinage du nœud de Keith-Flack et dans les auricules. Des modifications de type Purkinje s'observent également dans quelques segments de fibres, autour des anneaux fibreux.

Des formes de transition interdisant une classification rigoureuse existent entre ces différents types de fibres.

4. *Fibres nodales : le nœud de Keith et Flack.* — Le nœud de Keith-Flack est constitué dans ses parties supérieures et inférieures de fibres minces (les plus minces du myocarde) remarquablement pauvres en myofibrilles disposées de façon irrégulière (*fig.* 5, 11, 12 et 13). Leurs noyaux se colorent fortement à l'hématoxiline ferrique (*fig.* 6 et 7). Vers le centre du nœud, ces fibres s'enchevêtrent pour former un réseau compact (*fig.* 8 et 9). Dans la zone de jonction entre le tissu nodal et le myocarde auriculaire, les fibres présentent une grande irrégularité de diamètre (*fig.* 10). Cette région montre une intrication complexe de tous les types de fibres auriculaires (fibres claires, fibres communes, fibres de type Purkinje) (*fig.* 11, 12 et 13). Les éléments nerveux sont ici plus abondants (*fig.* 10).

Discussion. — 1° Le nœud de Keith-Flack dont l'existence a été souvent mise en doute ([2]), ([6]), ([7]) correspond, chez le Rat, à une formation aussi bien caractérisée par sa morphologie optique et électronique que par ses propriétés physiologiques particulières ([8]), ([9]), ([10]).

2° La variation des fibres auriculaires explique la confusion qui règne dans leurs dénominations optiques. Le « système de fibres de Purkinje auriculaire » [Todd ([2])] retrouvé également chez le Rat ([7]) paraît être représenté par des fibres claires ([7]) dont l'ultrastructure ne correspond pas à celle des fibres de Purkinje ventriculaires ([3]), ([4]), ([5]). Nos résultats confirment les données optiques selon lesquelles des fibres de type Purkinje existent au voisinage du nœud de Keith-Flack ([11]) et autour des anneaux fibreux [([12]), au voisinage du nœud de Tawara]. Nous les avons également rencontrées dans les auricules.

3° Une fonction vectrice des fibres claires peut être envisagée en s'appuyant sur leur ressemblance morphologique avec les fibres nodales (2), (7). Certaines données physiologiques renforcent cette hypothèse (8), (12). Cependant, la répartition des fibres claires se fait surtout dans des territoires où la fonction motrice des fibres auriculaires semble limitée. Leur transformation en fibres communes est fréquemment observée dans ces régions; une adaptation morphologique de signification purement motrice peut être aussi envisagée.

4° Le nœud de Keith-Flack contient les fibres les moins différenciées du myocarde et diffère nettement du reste du tissu vecteur dont les fibres (depuis le nœud de Tawara jusqu'au faisceau de Hiss et ses branches) se rapprochent progressivement des fibres communes. Ces constatations morphologiques peuvent fournir une base structurale aux données physiologiques (rôle de « pacemaker » du nœud de Keith-Flack) et physiopathologiques (ralentissement du rythme cardiaque par libération des parties vectrices sous-jacentes au nœud de Keith-Flack : cas des « blocs »).

(*) Séance du 24 octobre 1960.

(1) G. D. Bompiani, Ch. Rouiller et P. Y. Hatt, *Arch. Mal. Cœur*, 52, 1959, p. 1257-1274.

(2) T. W. Todd, *The Specialised systems of the Heart, Cowdry's Special Cytology*, 11, 1932, p. 1175-1210.

(3) A. R. Muir, *J. Anat.* (Lond.), 91, 1957, p. 251-258.

(4) R. Caesar, G. A. Edwards et H. Ruska, *Z. Zellforsch.*, 48, 1958, p. 698-719.

(5) Sz. Viragh et A. Porte, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 25 juin, Strasbourg, 1960 (sous presse).

(6) D. J. Glomset et A. T. A. Glomset, *Amer. Heart J.*, 20, 1940, p. 667-701.

(7) R. Prakash, *Amer. Heart J.*, 47, 1954, p. 241-251.

(8) T. Lewis, A. Oppenheimer et B. J. Oppenheimer, *Heart*, 2, 1910, p. 147 [cité par P. Puech et coll. (9)].

(9) P. Puech, M. Esclavissat, D. Jodi-Palares et F. Cisneros, *Amer. Heart J.*, 47, 1954, p. 174-191.

(10) O. F. Hutter et W. Trautwein, *J. Gen. Physiol.*, 39, 1956, p. 715-733.

(11) A. R. Muir, *Quart. J. Exp. Physiol.*, 40, 1955, p. 378-386.

(12) W. M. Copenhaver et R. C. Truex, *Anat. Rec.*, 114, 1952, p. 601-614.

(13) L. Condorelli, *Folia Medica*, 22, 1936, p. 99 [cité par Bompiani et coll. (1)].

(*Institut d'Anatomie pathologique de Szeged, Hongrie et de l'Institut d'Anatomie pathologique de Strasbourg.*)

BIOLOGIE MARINE. — *La première barre sableuse de la côte languedocienne, ses variations granulométriques et leurs incidences sur la répartition de la microfaune.* Note (*) de Mme **Antoinette Fize**, présentée par M. Louis Fage.

La surface du plateau continental ou « Planasse » est caractérisée le long du golfe d'Aigues-Mortes par la présence de barres sableuses s'étendant parallèlement au rivage depuis 50 m jusqu'à 300 m au large.

Duboul-Ravazet (1956) [1] a décrit les variations granulométriques des sables de la première barre située à 50 m du rivage devant Carnon.

La granulométrie étant le facteur essentiel de la répartition de la microfaune dans les sables marins, nous avons cherché à déterminer l'incidence de ces variations granulométriques sur la répartition de la microfaune de la zone littorale.

De nombreuses plongées et des observations faites dans plusieurs stations (Carnon, Palavas, Sète) nous ont permis de retrouver les différents sables décrits par Duboul-Ravazet devant Carnon, mais ceux-ci présentent une autre répartition. Nous avons pu ainsi préciser les rapports existant entre la microfaune et les sables de cette barre sableuse.

Nous avons retrouvé sensiblement les mêmes éléments dans la microfaune pour chaque station. La plage de Sète située à quelques kilomètres de la Station zoologique est cependant la plus riche. Nous la prendrons comme station type. A cet endroit, la plage plonge sous la mer par un petit talus constitué de sables grossiers et détritiques. Après un chenal

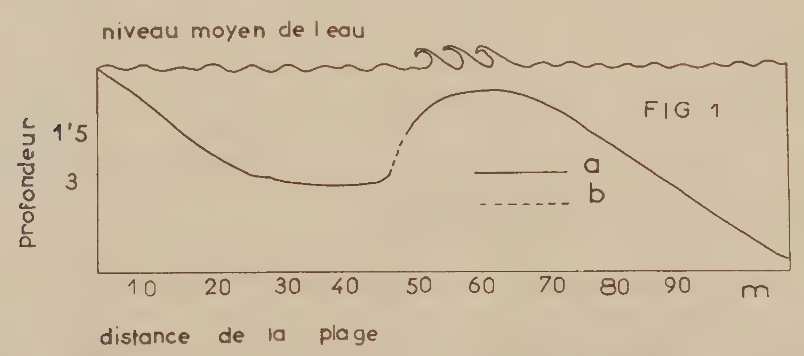


Fig. 1. — Profil de la première barre prélittorale de Sète (exagération verticale de 10). *a*, sables fins; *b*, sables graveleux.

marqué de ripple-marks et qui peut atteindre plus de 2 m de profondeur se trouve la première barre qui remonte très brusquement (pente de 50°) pour aboutir à un plateau recouvert par 50 à 60 cm d'eau. Dès qu'il y a un peu de houle, ce plateau est facilement repérable par les brisants (*fig.* 1).

A la base de cette barre, du côté abrupt, se trouve une bande de sable,

très étroite, constituée de sables beaucoup plus grossiers et détritiques qui tranchent sur les sables fins environnants. L'analyse granulométrique montre nettement ces variations (*fig.* 2).

La microfaune est également très différente dans les deux sortes de sables. La récolte, à quelques mètres de distance, d'un Pisionide (*Pregeria remota*) caractérisant habituellement les sables graveleux, et de *Magelone papillicornis* signalée jusqu'à présent dans les bases serait à elle seule significative.

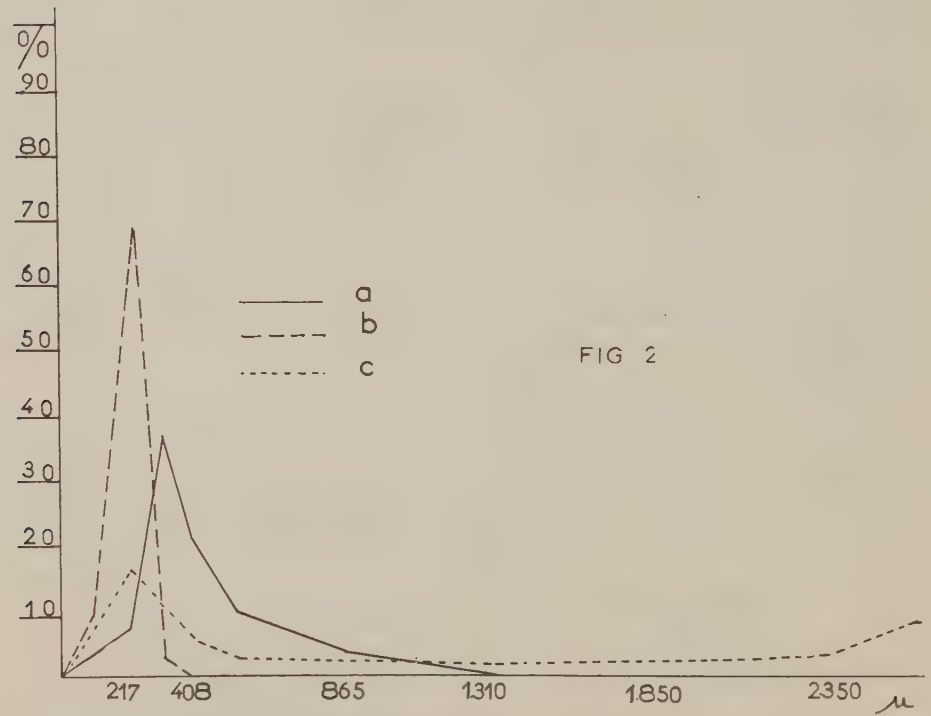


Fig. 2. — Analyses granulométriques des sables de la plage de Sète. *a*, sables de la base de la première barre prélittorale; *b*, sables fins du chenal compris entre la barre et le rivage; *c*, sables à *Amphioxus* de Sète.

Le plus remarquable est la présence d'un petit Mollusque Opisthobranche du genre *Pseudovermis* que nous avons pu rattacher à l'espèce *P. setensis* Fize signalée précédemment dans les fonds à *Amphioxus* de Sète. Leur localication dans cette étroite bande de sable explique le très petit nombre d'individus récoltés jusqu'à présent.

Nous signalerons encore la présence dans ces sables plus grossiers d'un Thecamoebien du genre *Allogromia* Rhumbler, de petits Hydrozoaires (*Halammohydra octopodides* probablement), d'Otothyphlonémertes, de Turbellariées kalyptorhynchidés, d'Archiannélides, de Polychètes, de Copépodes et Ostracodes, de Tardigrades et d'Halacariens. La détermi-

nation exacte de chaque espèce reste à préciser : elle fera encore mieux ressortir l'originalité de ce biotope.

Cette barre qui court parallèlement à la côte présente des interruptions, notamment lorsque des fonds rocheux existent au large. A Sète les fonds à *Amphioxus* que nous avons signalés en arrière d'un rocher se situent à la place de cette barre interrompue à ce niveau par les rochers.

(*) Séance du 31 octobre 1960.
(1) CHR. DUBOUL-RAVAZET, *Mém. Soc. géol. Fr.*, nouv. série, 35, n° 12, 1956.

(*Laboratoire de Zoologie et Biologie animale, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

BIOCHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la théorie quantique du mécanisme de la cancérisation par les substances chimiques. Le cas des benzacridines et de leurs dérivés méthylés.* Note (*) de MM. **Odilon Chalvet** et **Shou-Sin Sung**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a pu, en tenant compte des électrons du doublet libre de l'azote, étendre la relation établie antérieurement entre les grandeurs caractéristiques des réactions électrophiles et le pouvoir cancérogène de certains hydrocarbures aux cas de 5.6-et 7.8-benzacridines et de leurs dérivés mono, di et triméthylés.

On sait que dans certaines familles de molécules conjuguées alternantes substituées ou hétéroatomiques, la probabilité de rencontrer un corps cancérogène croît avec la charge électronique (1) de la liaison la plus apte à réagir par addition (2) (dans la colonne I du tableau figurent les indices du pouvoir cancérogène mesuré par badigeonnage (3) ; dans la colonne II les charges électroniques (4) sur les deux atomes constituant la liaison mésophénanthrénique). Il est naturel de conclure que l'un des stades importants du processus de la cancérisation pourrait être une addition électrophile.

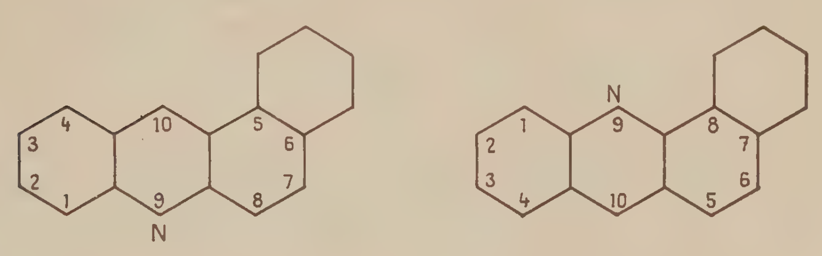
Substance.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
2.3.10-triméthyl 7.8-benzacridine...	48	2,0048	3,6061	3,0380	−0,8832	−0,5520	3,521	0.9[illegible]
2.10-diméthyl 7.8-benzacridine......	56	2,0046	3,6204	3,0381	−0,8337	−0,5211	3,552	[illegible]
3.10-diméthyl 7.8-benzacridine......	81	2,0044	3,6089	3,0374	−0,7893	−0,4933	3,579	0.35
2.4.10-triméthyl 5.6-benzacridine...	0	1.9933	3,5610	3,0350	−0,7842	−0.4901	3,580	0.35
1.4.10-triméthyl 7.8-benzacridine...	43	2,0050	3.5743	3,0384	−0,7595	−0,4747	3,598	0.15
1.3.10-triméthyl 7.8-benzacridine...	29	2,0043	3,5829	3,0374	−0,7431	−0.4644	3,608	0.09
10-méthyl 7.8-benzacridine.........	63	2,0033	3,6282	3,0375	−0,7398	−0,4624	3,610	0.08
2.10-diméthyl 5.6-benzacridine......	11	1,9933	3,5821	3,0350	−0,7115	−0,4447	3,625	0.03
1.10-diméthyl 7.8-benzacridine......	14	2,0040	3.5974	3,0374	−0,6923	−0,4327	3.640	0.01[illegible]
2-méthyl 7.8-benzacridine..........	0	2,0009	3,6340	3,0326	−0,6797	−0,4248	3,643	0.009
4-méthyl 7.8-benzacridine..........	0	2,0000	3,6174	3,0328	−0,6559	−0,4099	3,658	0.004
1.2.10-triméthyl 5.6-benzacridine...	0	1,9942	3,5620	3,0358	−0,6515	−0,4072	3.664	0.003
1.3.10-triméthyl 5.6-benzacridine...	36	1,9953	3,5677	3,0346	−0.6428	−0,4018	3,668	0.002
3-méthyl 7.8-benzacridine..........	0	1,9998	3,6224	3,0322	−0,6351	−0.3969	3,670	0.002
1.2-diméthyl 7.8-benzacridine.......	0	2.0008	3,6020	3,0322	−0.6218	−0.3884	3,679	0.001
10-méthyl 5.6-benzacridine.........	0	1.9933	3,5930	3,0344	−0.6201	−0.3876	3.682	0.001
» 7.8-benzacridine.........	0	1.9995	3.6378	3.0320	−0,5808	−0.3630	3.704	[illegible]
2-méthyl 5.6-benzacridine..........	0	1,9927	3,6093	3,0335	−0,5756	−0,3598	3,709	1.10⁻[illegible]
1.4.10-triméthyl 5.6-benzacridine...	0	1,9939	3,5507	3,0356	−0,5483	−0,3427	3,728	3.10⁻[illegible]
1.2-diméthyl 5.6-benzacridine.......	0	1,9937	3,5863	3,0332	−0,5285	−0,3303	3,738	2.10⁻[illegible]
5.6-benzacridine.......	0	1,9923	3,6227	3.0332	−0,4844	−0.3028	3.765	[illegible]

Effectivement dans le cas des hydrocarbures conjugués alternants, on a établi des relations assez bonnes entre le pouvoir cancérogène et les énergies de localisation relatives à l'addition électrophile en localisant trois électrons du système π pour ces hydrocarbures et leurs dérivés méthylés (5). Le calcul a été conduit par la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales

atomiques (L. C. A. O.) dans l'approximation de Hückel en ne prenant en considération que les électrons π.

Cependant, dans le cas des benzacridines angulaires et de leurs dérivés méthylés, l'application du même traitement en attribuant à l'azote les paramètres habituels a jusqu'ici échoué (colonne III). Les calculs donnent à la série des 5.6-benzacridines des barrières de potentiel électrophiles

Numérotation :



plus basses qu'à la série des 7.8-benzacridines. Il en résulterait une fixation théorique aux protéines plus faible pour la série 7.8 que pour la série 5.6. Or, l'expérience [6] donne le contraire. On peut ajouter que c'est dans la série 7.8 qu'on rencontre le plus grand nombre de composés cancérogènes.

Il est facile de déduire la formule suivante de l'application de la technique de Wheland [7] au calcul des barrières de potentiel électrophiles :

Barrière électrophile = barrière radicalaire + énergie de première ionisation du complexe. Le dernier terme résultant directement du théorème de Koopmans [8].

Dans le cas présent, les systèmes π des complexes de Wheland résultant de l'addition aux protéines des 5.6- et 7.8-benzacridines sont équivalents à ceux des 2- et 3-phénylquinoléines. Or, il existe des raisons de croire que le potentiel d'ionisation des dérivés de la quinoléine résulte du départ d'un électron du doublet libre de l'atome d'azote. Il est vrai que l'accord n'est pas unanime sur ce point, mais il n'existe pas non plus de preuves décisives du contraire. C'est l'hypothèse que nous avons faite dans ce travail et nous avons calculé les énergies de première ionisation selon la méthode proposée par Nakajima et Pullman [9] (colonne V).

Le calcul des barrières de potentiel électrophiles (en prenant deux électrons au système π et un électron au doublet libre de l'azote) a été effectué de la façon suivante :

1° Comme l'expérience [6] montre que la 2.10-diméthyl 7.8-benzacridine et le 3.4-benzopyrène se fixent en quantité comparable aux protéines, nous supposons que leurs barrières électrophiles sont égales. Ceci évite de déterminer la constante intervenant dans le calcul des potentiels d'ionisation par la méthode suscitée.

2° On a attribué à l'intégrale β la valeur de 1,6 eV. Cette valeur permet de retrouver des ordres de grandeur de fixation comparable avec les résultats obtenus dans la série des hydrocarbures.

3° La barrière radicalaire est calculée selon la technique de Wheland dans l'approximation L. C. A. O. (colonne IV).

L'examen du tableau montre qu'il existe un parallélisme entre les potentiels d'ionisation (colonne V en unités eV et colonne VI en unités β) et le pouvoir cancérogène. Comme la barrière radicalaire varie peu d'un composé à l'autre, c'est le potentiel d'ionisation qui sera la variable principale des barrières électrophiles et l'on doit s'attendre à une corrélation pouvoir cancérogène-barrière électrophile calculée selon ce travail (colonne VII).

En outre, dans la colonne VIII nous avons fait figurer les résultats de calcul de quantités théoriques fixées aux protéines selon une technique identique à celle utilisée dans le cas des hydrocarbures ([5]). Là encore, on trouve une corrélation satisfaisante entre les quantités fixées et l'activité cancérogène des composés étudiés.

Il semble donc bien que la barrière de potentiel électrophile puisse rendre compte de l'activité cancérogène à la fois des hydrocarbures, de leurs dérivés méthylés et de leurs dérivés hétéroatomiques azotés.

(*) Séance du 24 octobre 1960.

([1]) Il faut toutefois remarquer que la variation des charges entre un composé très cancérogène et un composé non cancérogène est très faible.

([2]) *a.* A. et B. Pullman, *Cancérisation par les substances chimiques et structures moléculaires*, Masson, Paris, 1955;

b. A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoï, R. Daudel et F. Zajdela, *Advances in Cancer Research*, 4, 1956, p. 315.

([3]) *Voir* (1 *b*).

([4]) Une partie des charges électroniques sont tirées de l'article O. Chalvet, R. Daudel et C. Moser, *Acta de l'Union Internationale contre le Cancer*, 15, 1959, p. 577; les autres ont été calculées par les auteurs en suivant la même technique.

([5]) O. Chalvet, R. Daudel et C. Moser, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3457.

([6]) P. Daudel et coll., *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, n° 1, 1960, p. 135.

([7]) G. W. Wheland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 900.

([8]) T. Koopmans, *Physica*, 1, 1953, p. 104.

([9]) T. Nakajima et A. Pullman, *J. Chim. Phys.*, 1958, p. 793.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur un équilibre dynamique particulier de la globine.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Dreyfus**, **Georges Schapira** et **Jacques Kruh**, présentée par M. Léon Binet.

L'incubation de réticulocytes de Lapin en présence de glycocolle radioactif a été suivie de réinjection à l'animal donneur. L'étude des globules rouges poursuivie pendant 40 jours montre la persistance de la radioactivité dans l'hème et sa chute progressive dans la globine.

L'inertie métabolique de l'hémoglobine est considérée comme établie depuis les travaux de Shemin et Rittenberg [1].

Nous avons montré que si l'inertie métabolique de l'hème est hors de doute, la globine par contre est soumise à un état d'équilibre dynamique [2], [3] : celui-ci avait été méconnu parce que les mesures d'activité spécifique avaient porté sur la globine totale et non sur ses acides aminés constitutifs.

Nous décrivons ici les conditions où le phénomène du « turnover » tel qu'il a été décrit dans l'ensemble des protéines se retrouve d'une manière apparente pour la globine.

Technique. — 1. *Lapin.* — Les animaux (de 2 à 3 kg) subissent à 3 jours d'intervalle deux saignées de 20 à 30 ml à l'oreille. Lorsque la réticulocytose dépasse 10 °/₀ une saignée de 50 ml au cœur est pratiquée. Le sang recueilli sur héparine est mis à incuber avec du glycocolle, et dans certains cas, de la phénylalanine, radioactifs, pendant 1 h. Les globules sont centrifugés, lavés 2 fois au ClNa à 9 °/₀₀ pour éliminer les acides aminés radioactifs, resuspendus dans une partie du plasma réservé à cet effet et réinjectés au même animal. Des prélèvements sont effectués à intervalles réguliers. L'hémoglobine est préparée et purifiée selon Roche, Derrien et Moutte [4].

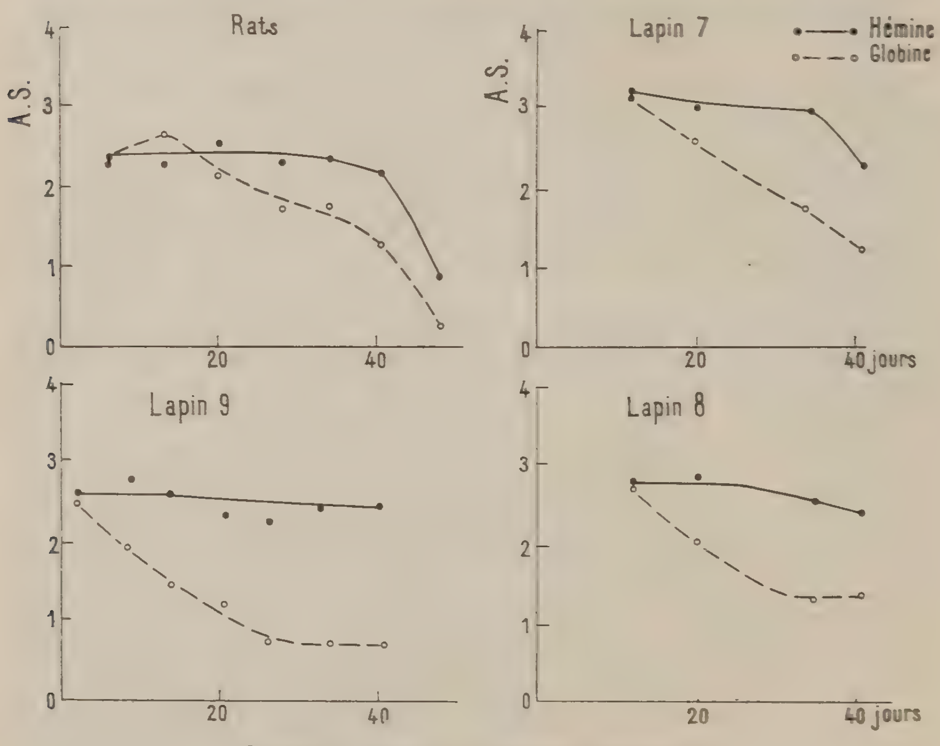
2. *Rats.* — Cinq rats mâles de souche Wistar pesant 200 à 300 g subissent à 4 jours d'intervalle deux saignées de 3 ml chacune par section de la queue sous anesthésie; 4 jours après la dernière saignée les rats sont tués par décapitation, leur sang recueilli sur héparine et mélangé. Il est mis à incuber pendant 2 h avec du glycocolle $\alpha^{14}C$. Les globules rouges sont centrifugés, lavés au NaCl à 9 °/₀₀, repris dans un volume de ClNa à 9 °/₀₀; de cette suspension, on injecte 1 ml par 100 g de poids à sept rats mâles pesant 290 à 330 g dans la veine pénienne. Chacun des rats est ensuite sacrifié à des temps déterminés et son sang prélevé. L'hémoglobine est préparée par hémolyse des hématies lavées, purification au toluène et filtration.

L'hémoglobine est traitée par l'acétone acide pour séparer hème et globine. L'activité spécifique de l'hémine et de la globine totale est mesurée [2].

Résultats. — Les expériences ont porté sur sept rats et trois lapins.

Les résultats sont représentés sur la figure 1 ; l'activité spécifique de l'hémine reste en plateau jusqu'aux environs du 40e jour. Celle de la globine descend rapidement. Chez deux lapins sur trois, elle tend à se stabiliser à partir du 30e jour.

Discussion. — Lorsqu'on injecte à un animal du glycocolle α-^{14}C, le carbone α est incorporé à la fois, métabolisé, dans l'hème et directement dans la globine. La radioactivité spécifique de l'hème comme de la globine



Évolution relative des activités spécifiques de l'hémine et de la globine en fonction du temps.

reste ensuite en plateau jusqu'à la mort des globules rouges qui ont incorporé l'acide aminé marqué. Cette expérience (1) est la base de la théorie de l'inertie métabolique de l'hémoglobine. Ces résultats ont été retrouvés par de nombreux auteurs dont nous-mêmes. De même si l'on injecte du glycocolle radioactif à des rats donneurs et que leurs globules rouges marqués sont ensuite transfusés à des rats receveurs de même souche, la survie des globules rouges se démontre par la persistance en plateau chez les receveurs, de la radioactivité de l'hème et de la globine (résultats personnels non publiés).

Dans les expériences présentées ici, la survie des hématies autotransfusées chez le Lapin, transfusées à d'autres animaux de même souche chez le

Rat, est attestée par la persistance pendant 40 jours d'une radioactivité en plateau de l'hème. Au contraire, l'activité spécifique de la globine diminue progressivement et rapidement, tombant en un mois chez le Lapin à une valeur inférieure de moitié à la valeur initiale. Chez deux lapins, l'activité spécifique du glycocolle de la globine a été mesurée au début de l'expérience. La valeur était très voisine de celle de l'hème divisée par 8, résultat conforme à celui des auteurs ayant pratiqué l'incorporation *in vitro* du glycocolle dans l'hémoglobine ([5]), ([6]). Il est donc très peu probable que la baisse d'activité spécifique de la globine avec le temps soit due à une adsorption de glycocolle non incorporé qui se détacherait progressivement de l'hémoglobine.

Ces résultats peuvent s'expliquer en admettant que l'incubation *in vitro* a créé une lésion biochimique du réticulocyte. Cette lésion consiste en une instabilité métabolique de la globine qui se traduit par une disparition progressive de sa radioactivité. Cette lésion biochimique semble accentuer des remaniements métaboliques intra-moléculaires que nous avions déjà mis en évidence ([2]), ([3]) mais qui restent masqués dans l'hématie normale et deviennent évidents dans le cas présent.

(*) Séance du 24 octobre 1960.

([1]) D. Shemin et D. Rittenberg, *J. biol. Chem.* 166, 1946, p. 627.
([2]) J. Kruh, J. C. Dreyfus, G. Schapira et P. Padieu, *J. biol. Chem.*, 228, 1957, p. 113.
([3]) G. Schapira, J. C. Dreyfus et J. Kruh, *Exp. ann. Biochim. méd.*, 20, 1958, p. 79.
([4]) J. Roche, Y. Derrien et M. Moutte, *Bull. Soc. Chim. biol.*, Trav. Membres, 23, 1941, p. 1114.
([5]) J. Kruh et H. Borsook, *J. biol. Chem.*, 220, 1956, p. 905.
([6]) H. Morell, J. C. Savoie et I. M. London, *J. biol, Chem.*, 233, 1958, p. 923.

(*Laboratoire de Recherches de Biochimie médicale, Hôpital des Enfants-Malades, Paris.*)

PHARMACOLOGIE. — *Sur quelques propriétés pharmacologiques d'un alcaloïde récemment extrait d'une Apocynacée de l'Amérique centrale : le* Stemmadenia Donnell-Smithii *(Rose) Woodson*. Note (*) de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

Bien qu'il se rapproche botaniquement des *Ervatamia*, *Pterotaberna*, *Tabernæmontana*, *Tabernanthe* et *Voacanga* qui renferment des alcaloïdes actifs, le genre *Stemmadenia* n'a pas encore été étudié pharmacologiquement et n'a que tout récemment été l'objet de recherches chimiques. C'est, en effet, en 1958 seulement que Walls, Collera et Sandoval ([1]) ont réussi à extraire du *Stemmadenia Donnell-Smithii* (Rose) Woodson, d'une part quatre alcaloïdes déjà connus, la voacangine, la voacamine, la tabernanthine et l'ibogamine, d'autre part trois bases nouvelles, la (+)-québrachamine, l'isovoacangine et la stemmadénine. Cette dernière aurait pour formule $C_{21}H_{26}N_2O_3$ et serait donc un isomère de la yohimbine ([2]).

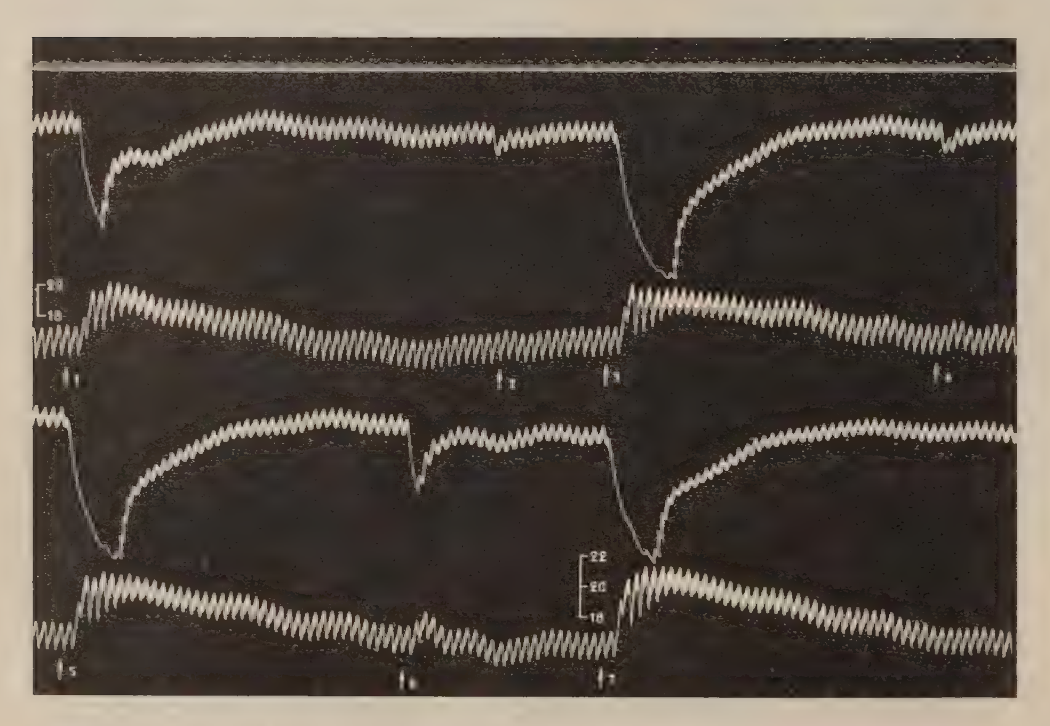


Fig. 1 — Chien de 10 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg), bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle. 1re ligne : temps en secondes; 2e et 4e lignes : oncogramme; 3e et 5e lignes : tensiogramme carotidien. On a injecté, dans la saphène en 1, 3, 5 et 7, 0,01 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst, en 2, 5 mg, en 4, 10 mg, en 6, 20 mg de chlorhydrate de stemmadénine. Tracés réduits de 55 %.

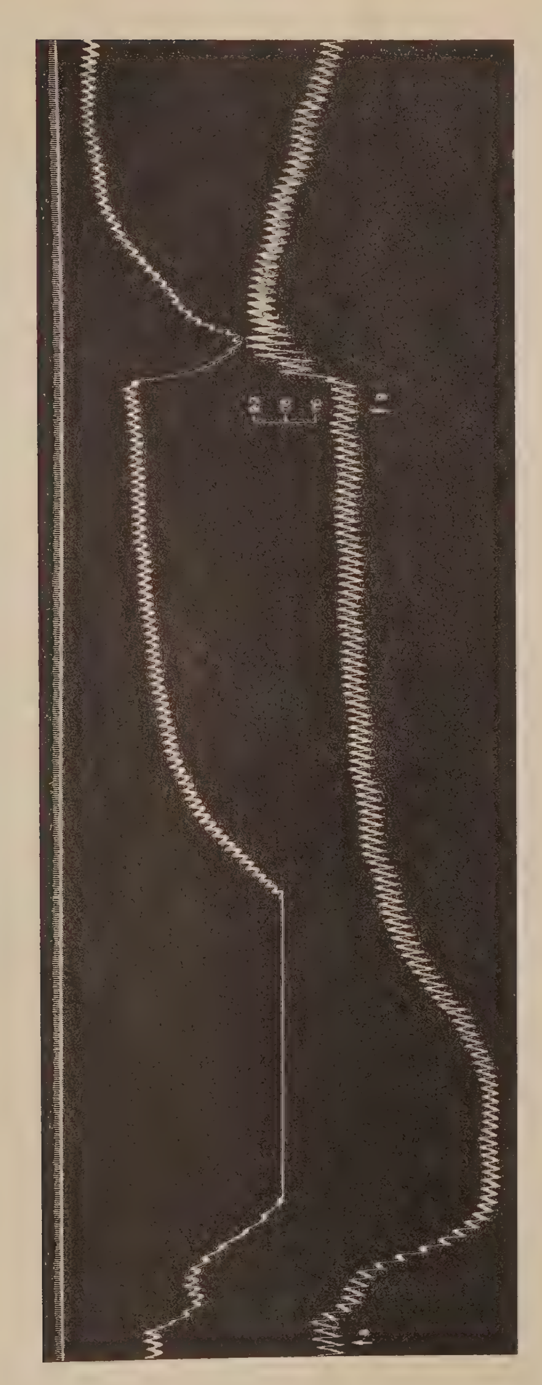


Fig. 2. — Suite de la figure 1. 1re ligne : temps en secondes; 2e ligne : oncogramme; 3e ligne : tensiogramme carotidien. On a injecté dans la saphène, en 9 : 0,01 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst, en 8, 40 mg de chlorhydrate de stemmadénine. tracé réduit de 55 %.

Les recherches que nous avons pu réaliser avec un chlorhydrate de stemmadénine très pur préparé pour nous par le Professeur Sandoval nous ont appris que les propriétés pharmacologiques de cette base sont tout à fait différentes de celles de la yohimbine.

C'est ainsi que, dans l'expérience qui a fourni les tracés ci-avant, nous avons pratiqué, chez un chien anesthésié par le chloralose, bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle, quatre injections intraveineuses successives de chlorhydrate de stemmadénine, la 1re, de 0,5 mg/kg, la 2e, de 1 mg/kg, la 3e, de 2 mg/kg, enfin la 4e, de 4 mg/kg, et avons pu constater que les deux premières avaient été presque inactives sur la pression artérielle, que la 3e n'avait entraîné qu'une très faible et très passagère hypertension, mais qu'après la 4e, la pression carotidienne s'était abaissée — d'abord assez, puis très, rapidement — de 164 à 52 mm de mercure, donc de 112 mm de mercure, et n'était remontée que peu à peu jusqu'au voisinage de son niveau initial.

L'hypertension produite par une même dose d'adrénaline n'a pas été modifiée après l'injection de 0,5 mg de stommadénine par kilogramme; elle a été très légèrement augmentée après celle de 1 mg/kg; elle l'a été beaucoup plus après celle de 2 mg/kg et plus encore après celle de 4 mg/kg, qui l'a plus que doublée puisqu'elle l'a fait passer de 27 mm de mercure qu'elle montrait initialement, à 57 mm de mercure.

Quant à la vasoconstriction rénale provoquée par des doses égales d'adrénaline, elle a été déjà fortement augmentée après l'injection de 0,5 mg de stemmadénine par kilogramme; elle ne l'a pas été davantage après celle de 1 mg/kg mais a alors été très nettement prolongée. Après celle de 4 mg/kg, l'oncogramme la fait apparaître comme un peu plus faible et un peu moins durable qu'initialement, mais on ne doit pas oublier que la courbe oncographique traduit la résultante des modifications tant de la vaso-motricité que de la pression artérielle et que, sous l'effet de cette dose de stémmadénine, l'hypertension adrénalinique a été plus que doublée.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) F. Walls, O. Collera et A. Sandoval, *Tetrahedron*, 2, 1958, p. 173.

(2) Si, dans la partie expérimentale de leur Mémoire (p. 174), les auteurs ont admis leur hésitation entre les formules $C_{21}H_{26}N_2O_3$ et $C_{21}H_{28}N_2N_3$, dans la partie expérimentale du même Mémoire (p. 182), ils n'ont retenu que la première de ces formules.

(*Dr Raymond-Hamet, 14, rue de la Glacière, Paris, 13e.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicité du métavanadate de sodium pour la Souris et pour le Rat.* Note de M. **Fernand Caujolle**, Mlle **Denise Meynier** et M. **Pham-Huu-Chanh**, présentée par M. René Fabre.

L'agressivité élevée du métavanadate de sodium, administré par voie intrapéritonéale, est prompte à se manifester chez le Rat, plus lente à apparaître chez la Souris, les DL_{50} limite restant très voisines.

Les effets immédiats et les effets différés d'une administration unique de métavanadate de sodium ont été observés comparativement sur la Souris et le Rat, suivant les techniques déjà utilisées pour étudier la toxicité du chromate de sodium [3]. L'injection est pratiquée par voie intrapéritonéale en solution aqueuse isotonique à la concentration en $NaVO_3$, $4\,H_2O$ de 0,5 mM % pour la souris et de 10 mM % pour le rat; l'écart entre ces concentrations est rendu nécessaire par la différence notable du comportement à l'égard du métavanadate de sodium des deux espèces éprouvées (1 mM de $NaVO_3$, $4\,H_2O$ représente 50,9 mg de vanadium).

Essais sur la Souris. — Aux doses supérieures à l'infraléthale, on observe une accélération précoce du rythme respiratoire de la souris, bientôt entrecoupé de hoquets; un quart d'heure après l'injection, la souris traverse une phase d'agitation qui cesse après un temps variable pour faire place à une prostration profonde; les globes oculaires s'opacifient; une débacle diarrhéique se manifeste. Les animaux appelés à succomber sombrent dans un coma silencieux; les animaux destinés à survivre sortent de leur torpeur en agitant d'abord leurs pattes postérieures, puis reprennent leur habitus normal; la récupération est progressive. On n'observe d'effets toxiques différés qu'aux doses inférieures à 0,30 mM/kg. Les essais ont porté sur 195 animaux; nous indiquons ci-dessous quelques résultats caractéristiques, ces résultats sont similaires de ceux obtenus par Dalhamn et coll. avec le métavanadate d'ammonium [4].

Doses (mM/kg).	Pourcentages de mortalité en : heures. 1.	6.	12.	jours. 1.	2.	5.	10.	20.	25.	30.
0,18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,19	0	7	7	7	20	20	20	33	40	40
0,25	0	10	20	20	30	40	40	40	40	40
0,28	0	0	10	20	40	50	60	70	70	70
0,35	0	10	20	90	90	90	90	90	90	90
0,36	10	30	40	80	90	100	100	100	100	100
0,37	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Essais sur le Rat. — L'intoxication offre une analogie avec celle de la souris, mais sa vitesse est incomparablement plus grande. Les animaux

destinés à succomber, même aux doses léthales les plus faibles, s'effondrent dans les premières heures : dès la 2e heure, le taux des mortalités se fixe, exceptionnellement, à la 20e heure. On n'observe donc pas d'effets mortels différés, comme il est constant de le remarquer avec la souris, même aux doses voisines de la DL_{50} 24 h. La récupération est rapide. Les essais ont porté sur 220 animaux; les résultats de quelques séries sont rapportés ci-dessous, ils précisent ceux de Franck et Moxon ([2]).

Doses (mM/kg).	Pourcentages de mortalité en : heures.				jours.		
	1.	2.	6.	12.	1.	10.	30.
0,08	0	0	0	0	0	0	0
0,09	20	20	20	20	20	20	20
0,10	20	20	20	20	20	20	20
0,12	40	60	60	60	80	80	80
0,15	40	70	70	70	70	70	70
0,55	70	70	70	80	80	80	80
0,90	80	80	80	80	80	80	80
1,00	80	100	100	100	100	100	100

Discussion. — La toxicité élevée du métavanadate de sodium s'exprime bien par les données ci-dessous :

En mM/kg.	Souris.	Rat.
Dose maximale jamais mortelle	0,18	0,08
Temps de crise	25 jours	24 heures
DL_{50} en 24 h (K. et B.)	0,30	0,29
DL_{50} limite	0,26	0,29
Dose minimale toujours mortelle	0,36	1,00

Bien que les DL_{50} soient voisines et les symptomatologies comparables, l'allure des intoxications diffère : chez la Souris, aux doses voisines de la DL_{50} 24 h, l'intoxication progresse lentement, chez le Rat, même aux doses de 0,10 à 0,20 mM très inférieures à la DL_{50}, l'intoxication est rapide et les pourcentages de mortalité définitifs sont souvent atteints en moins de 12 h.

Chez la Souris, les doses toxiques de métavanadate de sodium sont voisines de celles de chromate de sodium, la symptomatologie des deux intoxications étant différente; pour le Rat, une certaine analogie se vérifie entre les effets toxiques du métavanadate de sodium et ceux du tungstate de sodium, le tungstène étant cependant moins agressif que le vanadium ([3]).

(1) T. Dalhamn, S. Forssman et S. G. Sjöberg, *Acta Pharmacologica et Toxicologica*, 9, 1953, p. 11.

(2) Franck et Moxon, *J. Pharm. exp. Thérap.*, 58, 1936, p. 454.

(3) F. Caujolle, J. C. Godfrain, D. Meynier et Pham-Huu-Chanh, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2667.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique et Pharmacodynamie, Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse.*)

SÉROLOGIE. — *Étude électrophorétique du sérum sanguin dans les bilharzioses humaines.* Note (*) de M. **Robert Deschiens** et Mlle **Jacqueline Bénex**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude électrophorétique du sérum sanguin dans 27 cas de bilharziose urinaire et dans six cas de bilharziose intestinale révèle des aspects particuliers du protéinogramme qui permettent une discrimination avec le protéinogramme des sujets normaux et des malades atteints de distomatose hépatique.

Nous avons montré antérieurement [1] que l'étude électrophorétique de protéinogrammes ayant pour origine le sérum sanguin de malades atteints de distomatose hépatique, à *Fasciola hepatica*, permettait de distinguer ces sérums de ceux de sujets normaux et de ceux de malades atteints d'hépatites ou de maladies infectieuses inflammatoires.

Dans cette Communication, nous comparons les protéinogrammes établis (appareil de « Jouan », solution tampon de Michaëlis, séparation électrophorétique sous une différence de potentiel de 160 V pendant 15 h, force ionique du tampon : 0,05 A, coloration au bleu de bromothymol) chez des sujets normaux, chez 36 malades distomiens et chez 33 malades bilharziens (bilharziose urinaire à *Schistosoma hæmatobium*, bilharziose intestinale à *S. mansoni*).

Les protéinogrammes (images et courbes électrophorétiques) des malades bilharziens fournissent des données homogènes et discriminatives : 1° albumines fortement et constamment diminuées; 2° le plus souvent, augmentation légère des α_1-globulines; 3° le plus souvent, forte augmentation des α_2-globulines; 4° β-globulines stables; 5° très forte augmentation des γ-globulines.

Le type du protéinogramme dans les bilharzioses apparaît comme nettement distinct du protéinogramme du sujet normal et du malade distomien. Dans le cadre des protéinogrammes des malades bilharziens, il ne semble pas possible de séparer la bilharziose urinaire et la bilharziose intestinale, les courbes étant pratiquement superposables. Du point de vue de l'hyperéosinophilie sanguine — habituellement contemporaine de l'évolution des bilharzioses — il ne ressort pas de différences directes du fait de l'ordre de grandeur de l'éosinophilie. Le tableau ci-après rend compte des constatations sous revue.

Il résulte des faits présentés que, sans vouloir conclure à une spécificité des protéinogrammes dans les bilharzioses urinaires et intestinales, une discrimination entre ces protéinogrammes, ceux des sujets normaux et ceux des malades distomiens peut être établie. Ces constatations peuvent conduire à un diagnostic sérologique différentiel des infestations para-

sitaires à helminthes et, éventuellement, à protozoaires : elles paraissent, en outre, susceptibles d'apporter des informations sur les modifications humorales provoquées par les parasites, en fonction des espèces ou des groupes parasitaires.

Chiffres exprimant les pourcentages d'albumines de α_1 et α_2-globulines, de β-globulines et de γ-globulines.

	Albumine.	α_1-globulines.	α_2-globulines.	β-globulines.	γ-globulines.	% Eosinophilie.
Sérum normal (Égyptien)	61	3	7	13	16	1
Sérum de distomien	59	2	11	10	18	30
Sérum de bilharzien I	39	8	12	12	29	37
Sérum de bilharzien II	45	4	15	13	23	3

(*) Séance du 24 octobre 1960.

(1) R. DESCHIENS et J. BÉNEX, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1380.

(*Institut Pasteur, Service de Parasitologie.*)

A 15 h 45 l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 15.

L. B.

TABLE DES ARTICLES

N° 19.

Séance du 7 Novembre 1960.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS

ÉLECTIONS

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE

*

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS (*suite*)